

# C H E M I A

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: CARLOS A. ABELEDO

Primer Redactor: ROBERTO RECODER

Administrador: CARLOS GRIOT

## SECCIÓN CIENTÍFICA

Ricardo Willstätter y Hugo Heis (\*)

### LA CONSTITUCION DE LA PURPUGALINA

Para solucionar el viejo problema de la constitución de la purpurogalina que ha llamado tanto la atención de numerosos investigadores y especialmente de A. G. Perkin y J. Herzig, debe considerarse:

1. El compuesto obtenido por la oxidación del pirogalol por los métodos más variados, al cual corresponde la fórmula  $C^{11}H^6O^5$  que le ha asignado A. G. Perkin, y que posee cuatro oxhidrilos y un grupo carbonilo que no da las reacciones ordinarias del mismo.

2. El compuesto obtenido por la oxidación del ácido gálico, y también según nuestros experimentos de su ester, el cual es un ácido (o su ester) de la purpurogalina, eliminándose un grupo carboxilo durante la reacción.

3. El compuesto obtenido por A. G. Perkin tratando con álcalis la purpurogalina. Lo ha llamado purpurogalona y es un ácido de una trioxinaftalina.

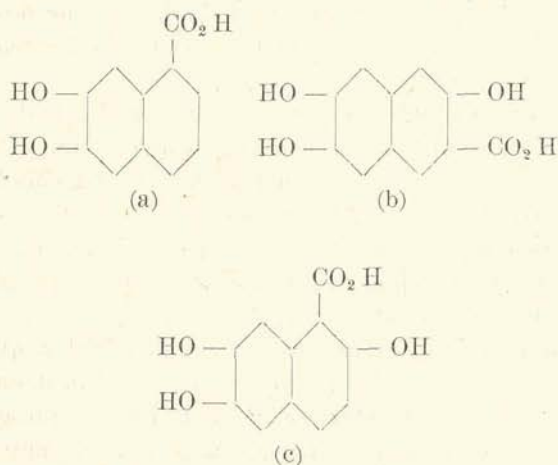
Quedan además otros puntos menos importantes, que también han de ser utilizados para la solución del problema. Debe señalarse que al producirse la oxidación del pirogalol se pasa por un estado intermedio de una coloración muy intensa que recuerda las quinhidronas. Si se descompone una solución de pirogalol con un poco de oxidasa y luego se trata

(\*) Del *Liebigs Annalen der Chemie*, t. 433, pág. 17, 1923.

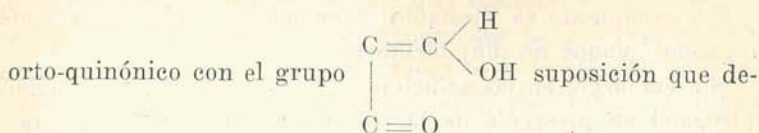
con agua oxigenada diluída, el líquido toma un color negro marrón, que después de algunos segundos, algunas veces más lentamente, se transforma en un hermoso color amarillo, cristalizando finalmente la purpurogalina.

La cantidad de purpurogalina producida ha sido utilizada para la medida de la acción de las peroxidasas. Este método de dosaje de las enzimas ha dado en principio buenos resultados. Para conocer bien las enzimas, y poder medir su cantidad con seguridad, debe sin embargo aclararse la reacción que transforma el pirogalol en purpurogalina, y si la existencia de reacciones secundarias o los productos finales de la reacción influyen en alguna forma.

Se acepta actualmente la interpretación que hace de la purpurogalina un derivado de la naftalina. Así R. Nietzki y Th. Steinmann obtuvieron naftalina por destilación seca con polvo de zinc, y A. G. Perkin ha señalado que el producto de la notable transformación que sufre por la acción de los álcalis, la purpurogalona, puede considerarse con seguridad un ácido de una trioxinaftalina que poseería alguna de las fórmulas siguientes:

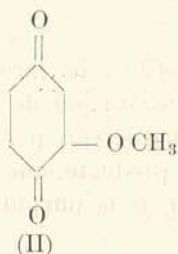
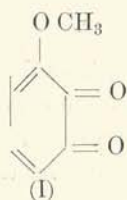


La última proposición de Perkin respecto a la fórmula de la purpurogalina es de considerarla como un derivado

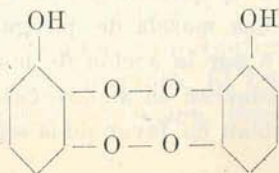


ja sin explicar el proceso de la oxidación, así como otras propiedades químicas de la misma.

*La primera faz de la oxidación.* — El primer paso es la oxidación del pirogalol, dando su orto-quinona la 3-oxiquinona. Desde hace tiempo se conoce el hecho que el éter monometílico del pirogalol dá por tratamiento con  $\text{Ag}_2\text{O}$  la o-quinona, (I), producto que también se obtiene cuando en solución acuosa se hace actuar sobre él, las peroxidases y el agua oxigenada. El isómero de posición, un producto de oxidación de la oxihidroquinona es también conocido, de una estructura p-quinónica y mucho más estable. (II)



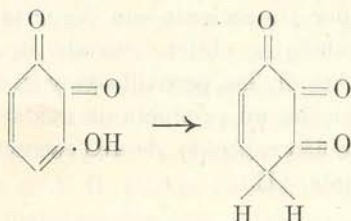
A. G. Perkin y A. B. Steven han obtenido, primero por la acción del nitrito de amilo y ácido acético, después por la de benzo-quinona, un compuesto de composición igual a la quinona. Sin embargo se puede señalar claramente que las propiedades de este compuesto de oxidación no corresponden a las de las o-quinonas, debiendo suponerse que es más bien un compuesto bimolecular, pues los dímeros de otras o-quinonas son conocidos. A. G. Perkin adoptó la fórmula





Este compuesto es inestable; calentado con agua da purpurogalina, aunque no muy fácilmente.

Sin embargo, en las soluciones en las cuales existe mucho pirogalol en presencia de la o-quinona, esta última se estabiliza, y sufre una transformación polimerizándose no por medio de una unión oxigenada, sino de carbono a carbono, como lo hace suponer el compuesto formado finalmente: la purpurogalina. Para aclarar esta transformación, puede suponerse que la quinona se tautomeriza a un tricetociclohexene:



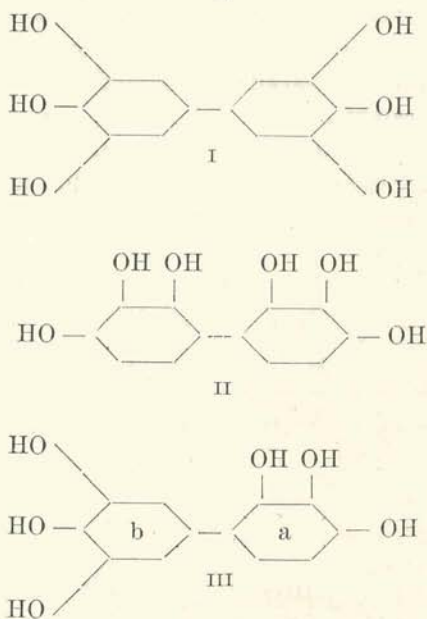
El éter monometílico del pirogalol o-quinona, que no puede sufrir esta tautomerización de purpurogalina como fin de la reacción (su dimetileter), por el contrario en presencia de pirogalol da un producto que finalmente se transforma en un monometileter de la purpurogalina.

*Condensación del pirogalol con su quinona.* — De dos moléculas de quinona se forma un derivado del difenilo, uno de cuyos núcleos es quinónico, y el otro es hidroquinónico, de donde proviene la intensa coloración que posee pues está así relacionado a las quinhidronas. Los diferentes métodos de oxidación del pirogalol en purpurogalina dan siempre este estado característico de la reacción, por lo que puede suponerse que el mecanismo de la misma es siempre igual. Puede suceder en consecuencia, o que se unan dos moléculas de quinona, o que se unan una molécula de quinona y otra de pirogalol. El hecho que la oxidación de una mezcla de pirogalol con exceso de pirogalol-o-metileter, o por la acción de mucho pirogalol sobre metoxi-o-quinona, conduzcan en ambos casos a la formación de purpurogalina, hablan en favor de la segunda hipótesis. Por



otra parte la unión de dos moléculas distintas como es el pirogalol y su o-quinona, hace suponer que la unión no es simétrica, mientras que si la unión fuera entre moléculas de quinona, muy bien pudiera serlo. La adición de pirogalol a una o-quinona, es un caso de la reacción general recientemente estudiada por Pummerer y E. Prell, de la condensación de la p-benzoquinona con el benzol y otros productos de substitución, solamente que en el caso particular de la o-quinona del pirogalol, la condensación parece hacerse mucho más fácilmente que con las p-quinonas estudiadas.

El problema fundamental consiste, en la forma en la cual pueden colocarse los núcleos para lo cual existen tres posibilidades:



La fórmula I que no admite la posibilidad de una ulterior transformación en purpurogalina, debe ser rechazada al considerar la formación de un ácido purpurogalínico, por la unión de dos moléculas de ácido gálico. El fenol de esta forma ha sido obtenido por C. Liebermann, por la acción de ácidos

sobre la hidrocerulignona y dá por oxidación una tetra-oxidifenoquinona relacionada a la cerulignona.

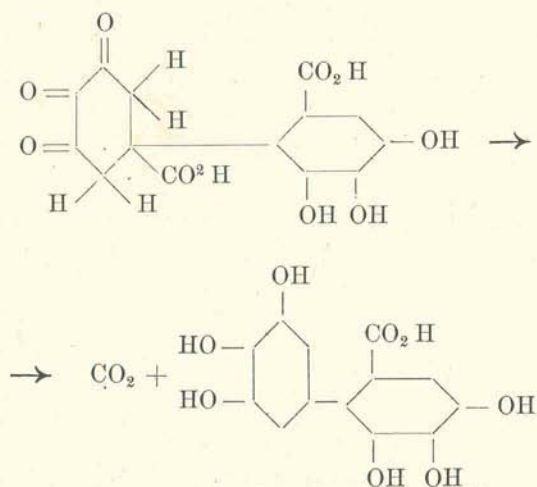
La fórmula II pierde muchas de sus probabilidades cuando se considera que las  $\alpha$ ,  $\beta$ -cetonas no saturadas a las cuales pertenece el tricetociclohexene, dan productos de adición con formación de cetonas saturadas  $\beta$ -substituídas. Por otra parte la purpurogalina ( $C^{11}H^8O^5$ ), no posee fórmula simétrica, por lo cual es improbable la formación de un producto intermedio.

Queda, pues, la fórmula III a la cual debe darse la preferencia. En ella existen las siguientes ventajas que deben considerarse:

a) Explica la eliminación de un solo carboxilo en la condensación de dos moléculas de ácido gálico (o de su ester) para dar el ácido purpurogalínico (o su ester).

b) La formación de un derivado de la naftalina, la purpurogalona, puede aclararse suponiendo que el núcleo (a) sufre una transformación.

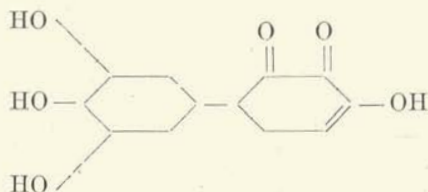
La adición de ácido gálico a su o-quinona, conduce primeramente a un derivado de adición del ácido del tricetociclohexane:



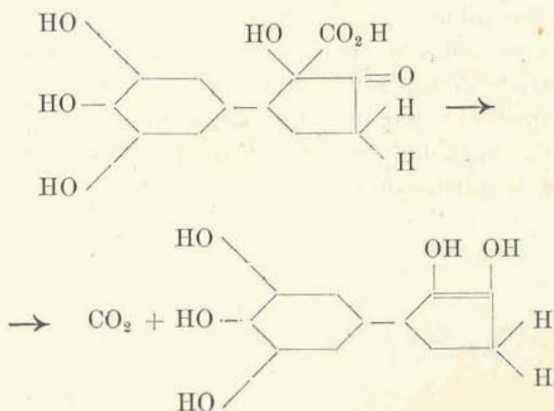
Ahora bien, si este se transforma nuevamente en un núcleo bencénico con tres oxhidrilos, la eliminación de ácido carbónico, se produce espontáneamente.

El 2,3,4,3',4',5', hexaoxidifenilo, obtenido de una molécula de pirogalol-quinona y de una de pirogalol, es oxidado nuevamente dando una o-quinona, compuesto intermedio entre las quinonas y las hidroquinonas, que es fuertemente coloreado.

*Eliminación de un átomo de carbono.* — Esta o-quinona del bipirolgalol, cuya fórmula sería:



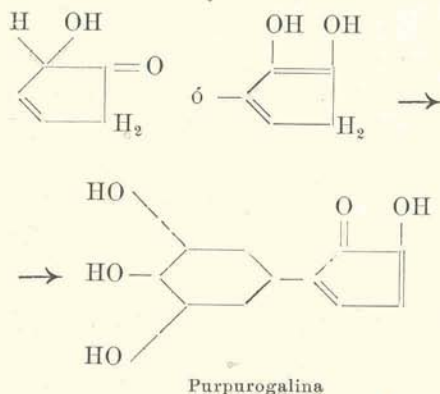
sufre una transformación semejante a la del ácido rodizónico, cuando este pasa a ser un derivado ciclopentánico, dando ácido coecrónico, transformación que no es más que un caso particular de la benecífica, debiendo el compuesto obtenido desprender anhídrido carbónico' pues sería un ácido  $\beta$  cetónico.



*Ultima faz de la oxidación.* — Para la producción de una molécula de purpurogalina son necesarios tres átomos de oxígeno, uno se utiliza para la oxidación de un grupo  $\text{HO.C} =$

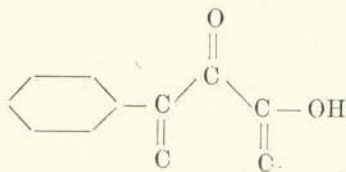


C.OH para dar la pirogalol o-quinona, otro para la formación de un producto intermedio cuya fórmula puede escribirse de varias maneras y el tercero, oxidando este producto intermedio conduce a la purpurogalina.



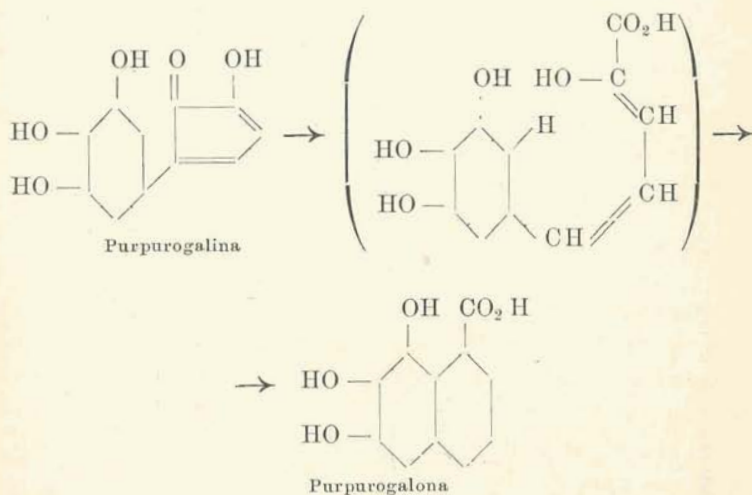
que no es sin embargo un producto final, del proceso de la oxidación del pirogalol, la cual si se detiene en este punto, lo hace sólo por la poca solubilidad y la facilidad de cristalizar que posee aquella substancia. La purpurogalina posee así los tres oxhidrilos del núcleo pirogálico, y es fácilmente oxidable en solución alcalina, constituyendo un notable reactivo de pequeños vestigios de oxígeno. Los oxhidrilos del núcleo ciclohexánico son fácilmente eterificables, no así el del ciclopentánico que lo es difícilmente.

La poca capacidad de reacción del grupo carbonilo se explica por la agrupación:



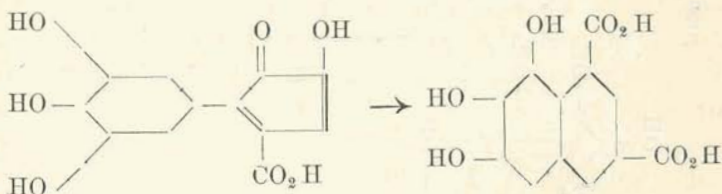
que en otros casos conocidos, determina la pasividad del grupo cetónico.

*Segunda transformación benélica. Formación de la purpurogalona.* — Por calentamiento con álcalis la purpurogalina sufre una nueva transformación que también puede incluirse entre las del tipo benélico, y que se interpretaría así:

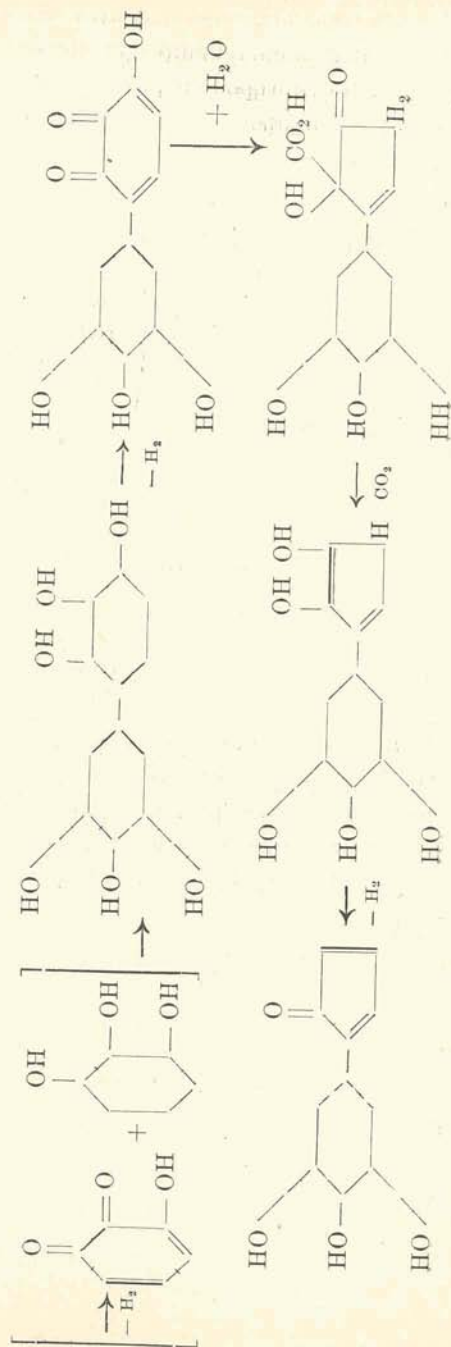


El isómero, la purpurogalona, poseería, pues, la fórmula del ácido 6, 7, 8, trioxinaftoico, que A. G. Perkin había indicado como la más probable para la misma.

En consecuencia a los ácidos purpurogalínico, y purpurogalónico corresponderían las siguientes fórmulas:



RESUMEN DE LAS TRANSFORMACIONES ESTUDIADAS.





Dr. Carlos F. Hickethier

## FENOMENOS DE PASIVIDAD EN EL HIERRO

---

### GENERALIDADES.

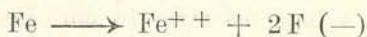
Los fenómenos de pasividad en el hierro fueron observados por primera vez a fines del siglo 18 por James Keir (*Phil. Trans.* 80, 359, 1790), quien disolvió plata en ácido nítrico puro, colocando en la solución un alambre de hierro pulido. Keir observó primero una reacción entre el hierro y la solución, formándose un depósito de plata sobre el hierro, pero al cabo de poco tiempo cesó esta reacción disolviéndose la plata depositada nuevamente. En estas condiciones permaneció el alambre de hierro pulido dentro de la solución sin experimentar el menor ataque por la acción del ácido. Al estudiar el fenómeno observado, Keir comprobó la inestabilidad de éste, pues raspando la superficie del alambre o poniéndolo en contacto con otro trozo de hierro se producía la reacción del hierro con la solución.

Después de estas observaciones el asunto quedó olvidado hasta el año 1827, siendo nuevamente descubierto el fenómeno por Wetzlar (*Schweiggers Jour. f. Chemie u. Physik* 49, 470, 50, 88 y 129, 1827.). Este investigador observó las diferencias electroquímicas entre el hierro inactivo y el hierro común. Partiendo de estas investigaciones Fechner (*Schweiggers Jour f. Chemie u. Physik* 53, 141, 1828), hizo medidas eléctricas, comprobando con estas que la combinación del hierro con la plata en una solución de plata era positiva con relación a una pila mientras el hierro era capaz de disolverse, pasando a ser electronegativo en el momento de cesar el fenómeno de disolución. Los trabajos de Fechner fueron continuados por Schoenbein (*Phil. Mag.* 9, 53, y *Poggend.*

*Ann.* 37, 390, 1836), quien comprobó que el hierro se volvía inactivo por polarización anódica en soluciones salinas o de ácidos oxigenados diluidos. Schoenbein fué quien denominó a este estado del hierro, *pasivo*.

El hecho de no disolverse el hierro pasivo en los electrolitos, llamó desde un principio la atención de los investigadores desde el punto de vista de las corrosiones, pues sólo el hierro activo puede ser oxidado.

Desde el punto de vista electroquímico la actividad del hierro consiste en la producción de iones  $\text{Fe}^{++}$ . El proceso de la disolución queda expresado por la siguiente fórmula:



siendo F (—) la carga necesaria para la oxidación, o sean 96540 Coulomb.

Tratándose de hierro pasivo la disolución de acuerdo con la expresión indicada no tiene lugar o su velocidad es tan pequeña que pasa desapercibida. Este estado del hierro se obtiene como ya hemos dicho por la polarización anódica, debido al contacto de la superficie con oxígeno nascente, o también por tratamiento de la superficie por ácido nítrico concentrado, ácido crómico, permanganato de potasio u otros oxidantes enérgicos. Por inmersión en soluciones de hidrato de sodio, de potasio y de calcio de mediana concentración el hierro activo también se vuelve pasivo.

#### TEORIAS.

Con el objeto de dar una explicación del estado pasivo de los metales se sentaron diversas teorías, de las cuales indicaremos a continuación las principales.

1.º *Teoría del óxido*.—Esta es la teoría más antigua sobre la pasividad, debiéndose el fenómeno de acuerdo con ella a la formación de una tenue película de óxido, cuyo espesor se encuentra fuera de los límites de visibilidad. En favor de esta teoría hablan los siguientes hechos:

a) Los fenómenos de oxidación producen pasividad en los metales.



b) El calentamiento de una superficie metálica en una atmósfera de oxígeno puede conferirle propiedades pasivas.

c) La polarización anódica produce el fenómeno de la pasividad.

La objeción principal a esta teoría se debe a Hittorf, quien observó que también en soluciones de cianuro de potasio aparece la pasividad.

Sin llegar a demostrar la exactitud de la teoría, ésta es aceptada por muchos investigadores. Como objeción a la teoría que nos ocupa se encuentran los estudios de Mueller y Koenigsberger (*Zeit. f. Elektroch.*, 13, 659, 1907; 15, 742, 1909), por los cuales se demostró que el poder de reflexión del hierro en soluciones alcalinas es el mismo al estado activo como pasivo. Al mismo resultado llegó ultimamente Krueger (1913) haciendo medidas del poder de reflexión del hierro activo y pasivo para los rayos ultrarajos.

2.º *Teoría de la valencia.* — Esta teoría se basa en la hipótesis de que el hierro metálico puede ser bi-o trivalente, debiéndose el estado pasivo al pasaje del hierro bivalente menos noble al trivalente más noble. Esta teoría no ha podido explicar el fenómeno inverso, es decir el pasaje del estado pasivo al activo como tampoco la acción retardatriz sobre la pasividad por los iones halógenos. (A. Finkelstein. *Zeit. f. physik. Chem* 39; 91, 1902.).

3.º *Teoría de la capa gaseosa.* — Diversos investigadores trataron de explicar la pasividad del hierro por una capa gaseosa que se forma en la superficie del metal y que no permite el ataque directo de los ácidos sobre éste. De acuerdo con los agentes pasivadores que han actuado, los gases que pueden formar la capa protectora son los siguientes: oxígeno, nitrógeno, óxido de nitrógeno, etc.

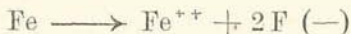
Fredenhagen (*Zeit. f. physik. Chem.* 43, 1, 1903) ha demostrado en sus trabajos, que el hierro vuelto pasivo por la acción de la polarización anódica, posee propiedades distintas que el hierro vuelto pasivo por la acción del ácido nítrico, atribuyendo estas diferencias a las distintas capas gaseosas formadas; en el primer caso se forma una capa de oxígeno y en el segundo una capa de óxido de nitrógeno.



Los experimentos de Heathcote<sup>1</sup> (*J. Soc. Chem. Ind.* 1907, 26, 899) demostraron que la pasividad de los metales no es destruida por el vacío, constituyendo este resultado una seria amenaza para la teoría que nos ocupa, dado que en las condiciones de experimentación el metal debe ceder la capa gaseosa que de acuerdo con la teoría lo protege. El hecho de separarse los gases adheridos a la superficie del metal queda demostrado por la separación de los gases ocluidos en él.

4.º *Teoría física.* — De acuerdo con la teoría física, la pasividad de los metales es atribuida a una alteración puramente física de la superficie. La naturaleza del cambio experimentado constituye aún un punto muy discutido.

5.º *Teoría de la velocidad de reacción.* — (Le Blanc. *Lehrb. d. Electrochem.* 7.ª ed. pág. 321, 1920). De acuerdo con Le Blanc, la pasividad de los metales se debe a que el metal sólo cede lentamente sus iones a la solución; en cambio tiene lugar con mayor velocidad la separación del oxígeno en la solución pasivadora o por la polarización anódica. El oxígeno separado actúa con relación al metal pasivo como un catalizador negativo, es decir impide la solución del hierro de acuerdo con la siguiente expresión:



Muthmann y Fraunberger como también Fredenhagen (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 11. 857, 1905), suponen que el oxígeno forma una solución sólida con el metal superficialmente. De acuerdo con estas observaciones la teoría de Le Blanc se acerca a la del óxido. Aunque la acción pasivadora de la polarización anódica como la de los oxidantes puede explicarse por la teoría del oxígeno, no debe olvidarse que otros medios que ejercen una acción pasivadora, como ser las soluciones alcalinas de mediana concentración, no pueden ser interpretados en la misma forma.

6.º *Teoría de Foerster.* — Foerster partiendo de la teoría de Le Blanc, consideró el hierro activo como una aleación de hierro e hidrógeno, atribuyendo la pasividad del mismo a un fenómeno de oxidación, que elimina al hidrógeno dando lugar

a una aleación más noble. De acuerdo con Foerster el hidrógeno es un catalizador positivo y el oxígeno un catalizador negativo.

Esta teoría nos permite explicar la acción pasivadora de las lejías de mediana concentración, que se caracterizan por la reducida concentración de los iones hidrógeno; en estas soluciones los metales ceden el hidrógeno, adquiriendo propiedades pasivas.

7.º *Teoría coloidal de la pasividad.* — Newton Friend (*J. Chem. Soc. London* n.º 704. Vol. 119, Pág. 932, 1921) en su trabajo sobre la teoría coloidal de la corrosión del hierro, presentó una nueva teoría sobre la pasividad de los metales—

La teoría que nos ocupa se basa en la observación hecha por su autor de que los pasivadores comunes, actúan todos como precipitantes de los coloides positivos. Esta observación hizo pensar a Newton Friend que la acción pasivadora de diversos líquidos se deba a la destrucción del *sol* catalizador, formado probablemente por hidrato ferroso-ferrico coloidal. Sobre la teoría coloidal aún faltan trabajos de modo que no entraremos en mayores detalles.

8.º *Teoría de la alotropía.* — Smits y Aten (*Z. f. physik. Chem.* 88, 743. 1914, 90, 723. 1915) han querido demostrar los fenómenos de pasividad partiendo de la teoría de Smits sobre la alotropía. De acuerdo con esta teoría se debe la pasividad a un desequilibrio interno entre los átomos, iones y electrones.

El estudio de las teorías mencionadas nos demuestra que el fenómeno de la pasividad no puede explicarse sin reparos por ninguna de las teorías enunciadas y seguramente tardará en resolverse completamente.

G. Schmidt (*Zeitschr. f. physik. Chem.* 106, 105-54. 1923) basándose en sus recientes trabajos formula la siguiente hipótesis: Un metal es pasivo cuando posee una gran tensión superficial, pudiendo activarse 1.º por medios físicos, raspado, etc. 2.º por medios químicos, atacando la superficie del metal y 3.º provocando la salida de gases en su superficie, que destruyen la superficie primitiva. Los gases actúan de acuerdo



con sus cargas eléctricas, así p. ej. el  $O_2$  es pasivador y el  $H_2$  es activador.

\* \* \*

El hecho de que el hierro pasivo no se oxida despertó desde un principio el más vivo interés entre los investigadores que se dedicaron al estudio de las corrosiones, con el objeto de contrarestar la acción destructora de los agentes corrosivos pasivando el hierro empleado en las construcciones expuestas a estos. Sin querer entrar en mayores detalles solo indicaré a continuación los resultados obtenidos por diversos autores que se han dedicado al estudio de los agentes pasivadores.

Newton Friend (*Chem. Soc. London*, 101, 50-55. 1912) ha estudiado la acción pasivadora de los álcalis en general. Con el objeto de dar una explicación del fenómeno, pasivó el hierro, sumergiéndolo en soluciones alcalinas. El hierro pasivo así obtenido fué pulido y sumergido en agua destilada. En estas condiciones el metal cedía al agua álcali perdiendo su pasividad. Basándose en el experimento indicado Friend deduce que el hierro sumergido en álcalis es pasivo por encerrar en sus poros un exceso de álcali.

El hierro pasivo obtenido en las condiciones arriba indicadas pierde sus propiedades pasivas sumergiéndolo en soluciones debilmente ácidas. El anhídrido carbónico del aire hace perder la pasividad de una plancha de hierro al cabo de poco tiempo.

En 1909 Krassa (*Z. f. Elektrochem.* 9, 442-55. 1903) ha hecho un interesante estudio sobre la pasividad del hierro por polarización anódica. La pasividad del hierro se presenta con tanta mayor rapidez cuanto mayor sea la intensidad de la corriente. Si se emplea como electrolito una lejía alcalina, la velocidad del fenómeno depende de la concentración, aumentando con ésta. Dejando al hierro vuelto pasivo en el electrolito, cortando la corriente, recobra su actividad poco a poco. En la pasivación lenta por corriente poco intensa se colorea la solución de color verde azulado por disolverse el hierro,



además los electrodos se cubren de un manto negro sumamente tenue. El análisis del manto negro de los electrodos dió por resultado que se compone de productos de oxidación menores en el grado de oxidación que el óxido férrico, pero disolviéndolo en un ácido, presenta las reacciones correspondientes a las sales férricas, debiendo considerarse por lo mismo como una combinación ferroso-férrica. Polarizando catódicamente el manto es reducido a hierrometálico.

---

Dr. Gualterio Poma

## LA INDUSTRIA DE LAS MATERIAS COLORANTES EN ITALIA

Y LOS NUEVOS PROCESOS

PARA LA FABRICACIÓN DE ALGUNOS DE LOS GRANDES PRODUCTOS INTERMEDIARIOS (\*)

### LA INDUSTRIA DE LAS MATERIAS COLORANTES PUEDE PROSPERAR EN ITALIA.

Cuando al terminarse la guerra, algunos industriales italianos, manifestaron la idea de hacer surgir en Italia la complicada industria de los materias colorantes, provocaron de inmediato las críticas de los llamados técnicos competentes que tenían la más completa desconfianza en la realización de una empresa tan atrevida, que seguramente no daría los frutos apetecidos.

¿Por qué razón, después de los años de la guerra, en que se había demostrado tanto coraje, constancia y actividad científica, técnica e industrial, se afirmaba nuestra impotencia frente a la más interesante de las industrias químicas?

¿Debían los industriales italianos, permanecer extraños a una de las más importantes corrientes del pensamiento técnico moderno, permitiendo, que en definitiva, junto con la industria sintética orgánica, vinieran a decaer en Italia, la ciencia y la industria química en general, tan estrechamente solidarias?

Sin embargo, la guerra había demostrado que un país que no posea una sólida industria química y carezca por lo tanto de los elementos técnicos capaces de dirigirlas eficazmente, puede considerarse militarmente desarmado.

En general, los detractores de esta iniciativa industrial sos-

(\*) Extracto de la conferencia leída en el Congreso Nacional de Química (Roma) en Junio de 1923 por el profesor Gualterio Poma y publicada en *Giorn. Chim. Ind. Appl.*, VI, 111, 1924.

tenían que la insuficiencia de los químicos italianos, la falta de materias primas nativas y la relativa estrechez de nuestro mercado de colorantes impedirían el desarrollo de esta industria.

COMO DEBE CONSIDERARSE EL PROBLEMA EN ITALIA.

*Las materias primas.* — Conociendo la perfección y potencia de la industria alemana de las materias colorantes y afines, y siendo Italia un país pobre en recursos y que carece de ese ambiente industrial, que facilita, por la colaboración de industrias análogas, el nacimiento de otros organismos industriales, pareció difícil la tentativa. Pero no se trataba de crear organizaciones, concurrentes de las alemanas, sino de un problema más simple, de constituir una industria capaz de vivir una vida autónoma dentro de límites de producción bastante restringidos y que pudiera progresar con el tiempo

Respecto a la falta de materias primas en Italia, debe decirse que era una afirmación carente de base seria, y citaré un ejemplo: en la fábrica que yo trabajo, se producen, además de los colorantes y materiales intermediarios, soda cáustica electrolítica, ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, sulfato y sulfuro de sodio, comprando las siguientes materias primas: cloruro sódico, piritas, azufre, nitrato de sodio, naftalina, benzol; y, en menor escala: mercurio, toluol, amoníaco y cloruro de potasio; debe añadirse, además, el carbón y la energía eléctrica.

De estas materias primas hay algunas abundantes en Italia, como el cloruro sódico, mercurio, azufre y piritas; el nitrato de sodio, por su bajo precio, no ejerce mucha influencia en el costo de la producción, y además, no está lejano el día en que los productos azoados serán obtenidos del nitrógeno atmosférico; la naftalina se produce en cantidades superiores a nuestras necesidades. La única substancia para la cual debemos recurrir al extranjero, es el benzol; pero como la producción de este hidrocarburo ha aumentado mucho, al punto que se usa como combustible en los motores a explosión, su precio es compatible con su utilización industrial y es uniforme en todos los mercados.

Considerando la cuestión del carbón, hallamos en ella el



único punto verdaderamente desfavorable para Italia, pero está compensada esta desventaja por la posibilidad de disponer de notables cantidades de energía eléctrica a buen precio. Aun sin esto, el consumo de combustible representa bien poca cosa en los gastos totales de una fábrica de colorantes.

*El mercado italiano.* — Antes de la guerra, Italia importaba alrededor de 24 millones de liras de colorantes, los cuales al cambio de hoy representarían casi un valor de 100 millones de liras, pero, indudablemente, en todos los países de Europa y, especialmente en Alemania, la guerra con sus incalculables consecuencias, ha determinado y más aún deberá determinar en el porvenir, aumentos no solamente aparentes debidos a la desvalorización de las monedas, sino absolutos, de los costos de producción, tanto que aquellos 24 millones de liras, podrán ser llevados a 200 millones de liras papel. Como se ve el consumo de los colorantes en Italia no es despreciable sino que puede procurar no sólo la vida a diversas fábricas sino también la continuación de una notable importación extranjera para todos aquellos productos que por razones técnicas, por privilegios industriales, o por consumo limitado no fuese oportuno fabricar en Italia.

#### LAS CARACTERÍSTICAS DE LA INDUSTRIA DE LAS MATERIAS COLORANTES.

Ahora, que ya hemos considerado las mayores objeciones levantadas contra nosotros tratemos de determinar cuáles son las características de la industria de las materias colorantes. La industria de los colorantes sintéticos puede ser dividida en dos partes distintas:

1° Fabricación de los productos intermediarios; 2° producción de los colorantes. Los productos que utiliza esta industria, además de algunos inorgánicos, son los hidrocarburos aromáticos derivados del alquitrán de hulla: benzol, toluol, naftalina, antraceno, etc. Los productos intermediarios derivan de estos hidrocarburos por medio de una serie de operaciones: sulfonación, nitración, reducción, oxidación, fusión alcalina, etc. Son comunmente constituídos por substancias aromáticas

de carácter fenólico, por ácidos fenol y naftosulfónicos, amino e hidroxiamino-sulfónicos.

Cada producto intermediario requiere casi siempre instalaciones adecuadas, y ha impuesto para su fabricación, en las condiciones más ventajosas, largos estudios y numerosas experiencias. Según la opinión de los técnicos, el problema central de la industria de los colorantes está justamente en la fabricación, en condiciones ventajosas de los productos intermedios, que han presentado o presentan en cada circunstancia, las mayores dificultades. La ulterior elaboración química de dichos productos que conduce a la obtención de los colorantes especialmente para las clases numerosas de los colores al azufre y azoicos, se verifica casi siempre según algunos esquemas simples, casi invariables los cuales resultan relativamente fáciles para quienes hayan adquirido alguna experiencia en estos asuntos. Es claro pues que el costo y bondad de los colorantes son función de la bondad y costo de los productos intermediarios.

#### LA PRODUCCIÓN MUNDIAL DE COLORANTES Y SU CONSUMO.

Antes de la guerra se producían en el mundo más o menos 110.000.000 de kg. de materias colorantes de los cuales 95.000.000 eran producidos en Alemania, 8.000.000 en Suiza y 7.000.000 en los otros países. Su valor alcanzaba a 350.000.000 de liras oro y su consumo se subdividía así:

Estados Unidos . . . . .	Kg.	26.000.000
Inglaterra . . . . .	„	19.000.000
Alemania . . . . .	„	15.000.000
Rusia . . . . .	„	10.000.000
Francia . . . . .	„	9.500.000
Italia . . . . .	„	8.000.000
Austria-Hungría . . . . .	„	7.800.000
Otros países . . . . .	„	14.500.000

Para juzgar el adelanto de la industria italiana y para considerar las necesidades del mercado nacional, es bueno clasificar lo más sencillamente posible los colorantes más usados, según su naturaleza química.



Según los cálculos de un entendido se hallarían en el mercado 14 ó 15.000 colorantes que tienen nombres distintos. Si en lugar de considerarse el nombre de los colorantes, muchos de los cuales a menudo se refieren a los mismos tipos, que pueden resultar de mezclas más o menos complejas de colorantes unitarios, examinamos los colorantes simples constituidos por una única substancia química definida, entonces vemos que su número disminuye fuertemente y se reduce a un millar, más o menos y que son los que aparecen, por ejemplo en las famosas *Farbstofftabellen* de Schultz. Pero también se puede demostrar que entre éstos existen un grandísimo número que nunca han tenido o que no tienen ya más, ningún empleo industrial; su número oscilaría alrededor de 300. Así después de somero examen vemos simplificarse esta complicada materia. Ahora si examinamos las escasas publicaciones aparecidas sobre este asunto y aquellos pocos datos estadísticos que son conocidos; vemos que quizás el 90 % en peso de los colorantes consumidos en el mundo pertenece a no más de un centenar de colorantes distintos. Y si sólo atendemos al tinte por ellos producido, vemos que casi el 50 % del consumo total está dado por los negros, 25 % por los azules, y el otro 25 % está representado en orden importancia por los pardos, rojos, amarillos, verdes, y otros más. Así puede deducirse, que, después de todo, la posibilidad de hacer nacer en un tiempo no excesivamente largo una industria de las materias colorantes va unida a la posibilidad de fabricar, con buenos rendimientos, un número relativamente pequeño de productos intermediarios y algunos de los grandes colorantes que con ellos pueden prepararse.

Confirmando lo dicho reproducimos aquí algunos datos que Grandmougin daba para 1913 y que nos dicen cómo se repartía el consumo entre las varias familias de colorantes:

a) negro al azufre en polvo . . .	Kg.	15.000.000
b) otros colores al azufre . . . . .	„	5.000.000
c) colores azóicos . . . . .	„	60.000.000
d) índigo en polvo . . . . .	„	8.000.000
e) colores del di-y trifenilmetano .	„	8.000.000
f) colores derivados del antraceno .	„	6.000.000
g) varios . . . . .	„	8.000.000
	Kg.	110.000.000



Vemos pues, que los colorantes usados en mayor escala son los azoicos y los colorantes al azufre, que representan el 73 % del consumo total. En Italia, en general, tienen más éxito aquellos que son menos costosos y de más fácil aplicación, hecho éste favorable a los colorantes pertenecientes a estas dos familias. Por ejemplo, con un consumo total de 8.000.000 de kg. en Italia, casi 2.000.000 son de negro al azufre en polvo, es decir casi el 25 %.

*Los colorantes al azufre.* — El negro al azufre que es el más importante de los colorantes empleados en el mundo se fabrica sulfurando el dinitrofenol mediante una solución acuosa de polisulfuro de sodio. En orden de importancia vienen después los azules al azufre, obtenidos sulfurando los indofenoles. Siguen los colores pardos y amarillos, de los cuales los más importantes derivan de la meta-y paratoluienediamina. Los verdes al azufre se obtienen sulfurando, en presencia de sales de cobre el para-aminofenol.

Se deduce de esta breve reseña que un grupo importantísimo de materias colorantes puede ser obtenido con simples operaciones de sulfuración de un número relativamente restringido de productos intermediarios, los cuales *todos* son corrientemente obtenidos por nuestra industria nacional, que ya provee a todo el consumo italiano de negro al azufre, fabrica casi todos los pardos, los azules, los verdes antes mencionados, y por otra parte puede decirse que lo que en este campo debe hacerse todavía presenta dificultades del mismo orden de aquellas ya superadas, así que en un tiempo razonablemente breve podrá tenerse en Italia la total producción de los colorantes al azufre que se consumen en ella.

*Los colorantes azoicos.* — Queriendo esquematizar una materia tan variada y abundante como aquella que trata de estos colorantes no nos ocupemos de las categorías menores como así tampoco de todas sus aplicaciones especiales. Una primera clasificación fundamental puede ser hecha subdividiendo los productos de esta serie en colorantes para algodón o colorantes substantivos y colorantes para lana.

Los colorantes substantivos, capaces de fijarse directamente sobre la fibra del algodón, tienen como eje una diamina con el

carácter de las para-diaminas: parafenilendiamina, benzidina y derivados, tolidina, diaminas derivadas del estilbeno y del tolano. La benzidina, por razones de economía representa en esta serie el producto cuyo consumo supera en mucho a todos los otros. Los colores directos se obtienen generalmente diazotando la paradiamina, combinando por copulación el derivado tetra-azóico correspondiente con otras aminas aromáticas o con fenoles. También aquí el colorante que aventaja en mucho a todos los otros por la importancia de su consumo es el negro director *EW*; otro negro directo importante es el negro Columbia *F*, los verdes directos y los rojos derivan también de la benzidina o diaminas análogas. Los amarillos y anaranjados se obtienen generalmente de los derivados del estilbeno; el término más importante es seguramente la crisofenina.

También entre los colorantes destinados al teñido de la lana y de la seda sobresalen los negros; así por ejemplo el negro naftol *B*, el negro ácido *R*, el negro carbón *B*, etc. Siguen los azules, amarillos, pardos, anaranjados, etc.

Finalmente hay toda una serie que se llaman colorantes azóicos *cromatables* los cuales tienen grandísima importancia y presentan la particularidad de teñir la lana en baño ácido, dando lugar a coloraciones de escasa solidez; pero generalmente por tratamientos sucesivos sobre la misma fibra, con un dicromato alcalino originan oscurecimiento del tono del color y un fuerte aumento de la solidez. Tienen como punto de partida el ácido salicílico, o el ácido cromotrópico dioxinaftalindisulfónico 1,3, 6,8) o bien derivados orto oxi-amínados. Como siempre los productos más importantes son los negros: negro diamante *PV*, negro al cromo *F*. Como en el caso de los colorantes al azufre también para esta serie podemos afirmar que ya todos los términos más importantes, y sus relativos productos intermediarios son fabricados en Italia en escala perfectamente industrial y que los colorantes obtenidos por la industria nacional pueden compararse con aquellos correspondientes de las grandes fábricas extranjeras.

*La producción italiana de colorantes y las perspectivas para su porvenir.* — Por lo que se refiere a los colorantes básicos y colorantes del trifenilmetano diremos que en Italia se produ-



cen corrientemente la crisoidina, la vesuvina, el azul de metileno, el violeta de metilo, el verde malaquita, etc. Se fabrican casi 2 millones de kg. por año de negro al azufre en polvo, por un valor de cerca de 18.000.000 de liras; se producen 200.000 kg. de otros colorantes al azufre que importan casi 4.000.000 de liras y 2.000.000 de colorantes azóicos y colorantes básicos, con un valor que oscila alrededor de 50.000.000 de liras. Además se ha originado una exportación siempre creciente, de productos intermediarios, cuyo valor puede calcularse actualmente en veinte millones de liras y que está destinado a aumentar rápidamente,

Así que como conclusión de cuanto hemos dicho hasta aquí, podemos afirmar:

1) Se producen en Italia la mayor parte de los términos más importantes de las tres series de colores: azóicos, al azufre y básicos, como también los correspondientes productos intermediarios.

2) Aquellos colores y productos pertenecientes a estas tres series, que hoy en día no son todavía producidos por la industria nacional, no presentan ninguna dificultad particular y podrían en muy breve tiempo obtenerse, siempre que no obstasen razones comerciales inherentes a un consumo limitado.

Claro que no se puede pretender que nuestros productos rivalicen en pureza con los alemanes o suizos, o puedan competir con éstos en los mercados extranjeros. Sería absurdo pretender que una industria nacida ayer, entre las angustias de las crisis económicas y políticas de la post-guerra, con instalaciones gigantescas para hacer y amortizar, con los graves gastos de experiencia a pagar, con inevitables errores técnicos y especialmente financieros, pudiese desde el principio de su vida medirse, en igualdad de condiciones, con aquella que es quizás la más compleja, perfecta y potente de las industrias alemanas y que, sobre todo, la actual patología de los cambios favorece extraordinariamente.

Una protección aduanera será pues ciertamente necesaria, por lo menos hasta cuando nuestra industria haya pasado a través de las dificultades que presenta siempre la infancia de una industria. Es lo que hacen ya los más importantes países



consumidores de colorantes en el mundo, que defienden sus incipiente producción de colores sintéticos con medidas aduaneras despiadadas, que hacen prácticamente inaccesibles aquellos mercados a la concurrencia extranjera. En Italia en cambio, el mayor vendedor de colorantes alemanes y por lo tanto el que más compite con los productos nacionales es justamente el Estado, razón por la cual después de Alemania, nuestro país es aquél en donde los colorantes se pagan a menos precio.

#### NUEVOS PROCESOS PARA LA FABRICACIÓN DE ALGUNOS DE LOS GRANDES PRODUCTOS INTERMEDIARIOS.

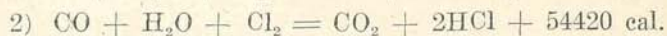
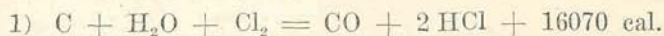
Los técnicos italianos han considerado el problema fundamental de nuestra industria con independencia de criterio y han obtenido apreciables resultados sin necesidad de seguir pedestremente los métodos usados por la gran industria extranjera.

En efecto nosotros hemos podido cambiar radicalmente, con resultados muy favorables, los métodos clásicos de fabricación de ciertos productos, como ser, el ácido *H*, el más importante intermediario de la industria de los colores puesto que entra en la composición de casi el 80 % de los colorantes azóicos; de la benzidina, importante para los colorantes de algodón; del p-aminofenol, constituyente principal de los colorantes al azufre, más usados; y finalmente de la  $\alpha$ -naftilamina; de la p-y m-fenil y toluilendiamina; del ácido de Freund, de los ácidos de Cléve y de Laurent, de los ácidos Peri y aminosalicílico, que en su conjunto forman los productos mayormente usados en nuestra industria.

Vamos a hablar de algunos de ellos. La Sociedad a la cual pertenezco, posee en su establecimiento de Cesano Maderno, una instalación para producir soda cáustica electrolítica, según el procedimiento Kellner-Solvay; su producción es de 40.000 kilos diarios de solución de soda cáustica al 30 %, y al mismo tiempo se obtienen 10.000 kilos de cloro gaseoso y 3000 m.<sup>3</sup> de hidrógeno. Alrededor de esta instalación se hizo gravitar la fabricación de algunos productos intermediarios. Uno de los primeros fué el clorobenzol de tanta importancia en la fabricación de los colorantes al azufre.

El abundante hidrógeno de que se disponía era al principio utilizado en parte en la obtención de HCl sintético y en parte como combustible, o también se le dejaba perder. Ahora bien, nosotros hemos querido utilizar este hidrógeno electrolítico para la obtención de los productos intermediarios, que son todos ellos aminas aromáticas, obtenibles por procesos de reducción; y entonces nos hemos visto obligados a buscar otro procedimiento para fabricar el HCl, puesto que en esta operación consumíamos una parte considerable de nuestro hidrógeno, y usamos una reacción que, si bien no es nueva en la literatura técnica, nos constaba que no había recibido todavía ninguna aplicación industrial.

*La fabricación del ácido clorhídrico sintético.* — El nuevo proceso que hemos así puesto en práctica consiste principalmente en hacer llegar agua junto con las cantidades correspondientes de cloro, sobre carbón al rojo, en un horno construido con material refractario; en esta atmósfera de vapor de agua y cloro, el carbón quema sin ninguna dificultad hasta su total agotamiento, produciendo HCl, CO y CO<sub>2</sub>.

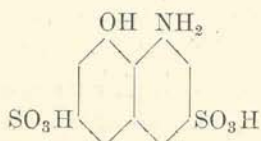


En la práctica la marcha del proceso varía según las condiciones físicas en las cuales se desenvuelve y se pueden tener en la fase gaseosa, porcentajes mayores o menores de CO<sub>2</sub> y de CO. Tenemos en camino interesantes experiencias para estudiar la posibilidad de obtener la total oxidación del carbón. En nuestro establecimiento tenemos en actividad desde hace casi tres años dos hornos, los cuales sin presentar jamás ningún inconveniente han permitido obtener muchos miles de toneladas de HCl a 20-23° Bé.

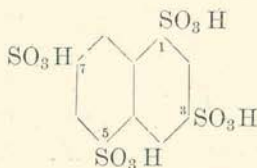
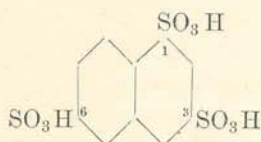
Resuelta esta primera cuestión, que concernía al aprovechamiento del cloro bajo forma de ácido clorhídrico, sin usar hidrógeno gaseoso, hemos podido afrontar el problema de la fabricación de los productos intermediarios ya mencionados, usando procesos de reducción que permitieran de algún modo el empleo del hidrógeno electrolítico.



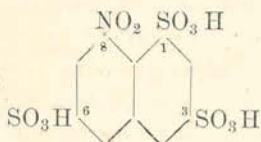
*La preparación catalítica del ácido H, empleando hidrógeno electrolítico como reductor.* El primer producto que hemos querido fabricar, partiendo de las anteriores consideraciones ha sido el ácido *H*, cuya fórmula es:



Comunmente se prepara sulfonando la naftalina con gran exceso de oleum; así se obtienen casi exclusivamente los ácidos naftalintrisulfónico 1, 3, 6; y naftalintetrasulfónico 1, 3, 5, 7:

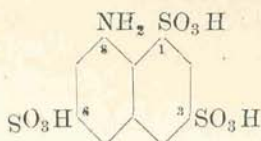


La masa de sulfonación es luego tratada con  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado, en frío; se nitra solamente el naftalintrisulfónico y se obtiene el ácido nitronaftalintrisulfónico 1, 3, 6, 8:



A partir de esta fase la operación es distinta según los procedimientos de cada casa, pero en general es como sigue: se diluye grandemente la masa de nitración, se precipita con cal el exceso de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  presente, se transforma el producto en su sal sódica y después se reduce con polvo de fundición, obteniéndose así el ácido naftilamintrisulfónico 1, 3, 6, 8:





Este es precipitado de la solución, se filtra y prensa, es fundido con soda cáustica en autoclave, transformándolo así por saponificación en sal sódica del ácido *H*, el cual precipita por acidificación.

Evidentemente la fabricación del ácido *H*, podía utilizar nuestro hidrógeno catalítico sólo en aquella parte del proceso que corresponde a la reducción del ácido nitronaftalintrisulfónico. Nosotros, siguiendo la marcha del proceso, obtuvimos la sal sódica de este ácido precipitándola por simple saladura de la masa de nitración diluida, y separándola por filtración de sus aguas madres. Pero para poder efectuar convenientemente estas dos operaciones, fueron necesarias largas y costosas experiencias encaminadas unas a obtener las exactas condiciones para una precipitación cuantitativa, otras a evitar que la forma asumida por el precipitado hiciera su filtración difícil, etc.

Venía después la parte más difícil del problema, consistente en la reducción catalítica. Muy numerosas fueron las experiencias encaminadas a determinar las condiciones necesarias o simplemente favorables a una marcha regular del proceso; ha sido necesario hallar cuáles eran las mejores condiciones técnicas y económicas de preparación y regeneración en escala industrial, del catalizador; el modo más oportuno para obtenerlo en las formas más resistentes a las acciones tóxicas del ambiente químico en el cual obraría; los métodos para alejar de éste los venenos absolutamente inhibitorios que en él se hallaban; encontrar los aparatos adecuados para consentir el más íntimo contacto entre las diversas fases del sistema.

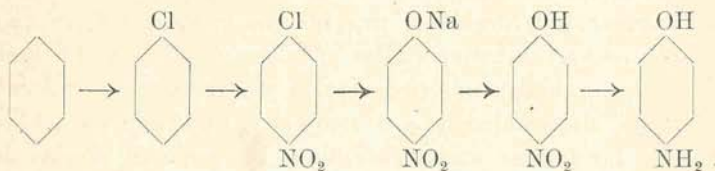
Resueltas estas cuestiones y muchas otras también muy importantes, pudimos obtener la reducción catalítica del ácido nitronaftalintrisulfónico; la solución de este ácido se filtraba, recuperando así completamente el catalizador, y después era enviada al autoclave de saponificación, donde, calentada en pre-

sencia de soda cáustica se transformaba en la sal sódica del ácido *H*.

Nuestro procedimiento presenta sobre aquél que antes hemos recordado dos fundamentales ventajas: la primera es la de reducir mucho el precio, debido a su menor complicación, a la supresión o disminución en las cantidades de algunas sustancias usadas y por el notable aumento de rendimiento; la segunda debida a que se obtiene un producto químicamente mejor.

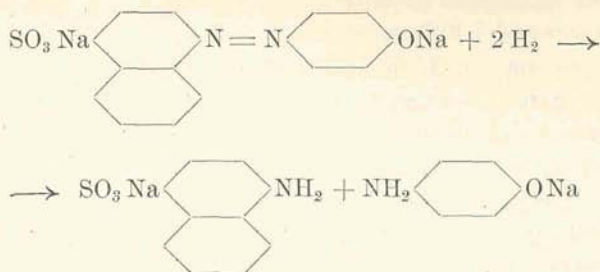
Actualmente en Cesano Maderno se producen diariamente 800 kg. de ácido *H* catalítico, pero dentro de poco tiempo estará lista una instalación que permitirá obtener 2.000 kg. por día, parte de la cual será destinada a la exportación. Como dato ilustrativo baste saber que en Italia el costo del ácido *H* es de 27 liras el kg. y que en Inglaterra supera las 50 liras.

*El proceso catalítico de reducción que produce el p-aminofenol.* — Citaremos uno solo de los procedimientos usados para obtener el p-aminofenol: consiste en nitrar el clorobenzol, separar el orto del p-mononitroclorobenzol que se forman, saponificar en autoclave con soda cáustica el p-cloronitrobenzol, precipitar con un ácido mineral el p-nitrofenol formado y reducir finalmente con polvo de fundición o polvo de zinc en las condiciones ordinarias:



Nosotros hemos encontrado el modo de preparar el p-aminofenol reduciendo con hidrógeno gaseoso por vía catalítica, el colorante azóico obtenido copulando el fenol con el diazóico del ácido naftiónico o de amina aromática primaria; esta copulación se produce cuantitativamente en posición para respecto al oxhídrido:





Por la reducción se rompe la doble ligadura; por una parte se obtiene de nuevo el ácido naftiónico que queda en solución al estado de sal de sodio y por otra parte el p-aminofenol al estado de fenato.

Por filtración se recupera el catalizador y después acidificando con clorhídrico la solución se determina la formación del clorhidrato de p-aminofenol, el cual es muy soluble, mientras por otra parte se precipita el ácido naftiónico libre, que es, como se sabe uno de los productos menos solubles de la química orgánica; se filtra este recuperándolo así cuantitativamente y en la solución queda el clorhidrato de p-aminofenol. Los rendimientos son casi teóricos. Creemos que actualmente todos los colorantes al azufre fabricados en Italia los cuales requieran para su preparación p-aminofenol, son hechos con el que así se obtiene. Las ventajas del nuevo procedimiento, además de residir en la bondad del producto obtenido, están también en la notable disminución del costo respecto a los métodos comunes que nosotros mismos hemos seguido durante varios años.

El precio actual de venta es en Italia de 30 liras el kg., pero en Inglaterra es casi de 90 liras.

*La preparación de la benzidina por reducción del nitrobenzol con la amalgama de sodio electrolítico.* Hemos querido, finalmente, preparar la serie de las paradiaminas aromáticas y hemos comenzado por las más importantes, la benzidina. Como se sabe, esta base se prepara comunmente reduciendo el nitrobenzol en un ambiente fuertemente alcalino: se obtiene así el hidrazobenzol, el cual, calentado en presencia de un ácido fuerte, se traspone formando benzidina. Los rendimientos de



la reducción pueden considerarse casi como teóricos, pero en la transposición del hidrazobenzol a benzidina, se produce inevitablemente un 15 % de difenilánilina; el hidrazobenzol formado se extrae del sistema mediante un disolvente orgánico adecuado, un hidrocarburo por ejemplo; se destila el disolvente y queda el hidrazobenzol. Existe aún uno o dos procedimientos industriales más, pero muy protegidos por patentes y de los cuales no se han allanado todas las dificultades, resultan inaccesibles a la generalidad.

Nosotros intentamos hidrogenar catalíticamente el nitrobenzol, en ambiente alcalino, pero no obtuvimos resultados favorables. Entonces consideramos oportuno el empleo, como agente industrial de reducción, de la amalgama de sodio que producimos en grandes cantidades en nuestra sección de soda cáustica electrolítica. En el proceso Kellner-Solvay para preparar soda cáustica debe tenerse presente que la amalgama de sodio, debiendo pasar sin dificultad de las células electrolíticas a las de caustificación, ha menester ser obtenida a una concentración inferior al 2 % para darle la suficiente fluidez. Ahora bien, a esta dilución la amalgama es muy estable tan es así que puesta en contacto con agua no se descompone, siempre que se excluya la presencia de cualquier metal extraño o cuerpos oxidantes capaces de actuar como despolarizantes. Sabemos que cuando la descomposición es posible, se forma H molecular gaseoso, soda cáustica y se regenera el mercurio.

Ahora bien, si nosotros ponemos amalgama de sodio al 2 % en íntimo contacto, no con agua pura, sino con agua en la cual esté disuelto o tenga en suspensión un despolarizante conveniente, vemos que sin producción visible de H, aquella se descompone, el despolarizante se reduce y contemporáneamente se forma soda cáustica. Nosotros usamos como despolarizante al nitrobenzol y nuestras experiencias nos permitieron reconocer primeramente dos hechos importantes:

1.º que en estas condiciones la reducción del nitrobenzol procede bien, sin que prácticamente se forme anilina.

2.º que la amalgama de sodio diluida, a pesar de su notable estabilidad, puede descomponerse y reducir, en presencia de agua, el azoxibenzol y el azobenzol hasta el estado de hidrazobenzol.

En nuestro caso, para hacer posible la reducción, fué necesario determinar un íntimo contacto entre los cuerpos que intervienen en la operación, así que prácticamente el proceso ha asumido la forma siguiente: la amalgama de sodio formada en la célula electrolítica, es guiada hacia los aparatos de reducción, donde es violentamente agitada con agua y nitrobenzol. A través de un juego de válvulas a cierre hidráulico y de elevadores, el mercurio o la amalgama no aun completamente descompuesta es enviada a la célula de caustificación donde se ultima su descomposición y de aquí vuelve a la electrólisis; el proceso es continuo y no requiere calor externo porque el calor de reacción es suficiente para mantener en régimen a la reducción; cuando ésta está terminada, una simple filtración y un lavado sumario permiten obtener el hidrazobenzol completamente puro por un lado y la solución límpida de soda cáustica por el otro. En la fábrica de Cesano Maderno funciona una planta de benzidina electrolítica hecha con este procedimiento, capaz de producir una tonelada diaria de la base, de la cual una buena parte se exporta. El precio de venta en Italia, de la benzidina base está alrededor de las 30 liras por kg., mientras que en Inglaterra supera las 50 liras.

No creemos necesario continuar la descripción de los procesos de reducción catalítica para la obtención de los otros productos intermediarios antes nombrados, sea por razones de tiempo, sea porque para algunos de ellos la fase de su realización industrial está todavía por completarse. Lo que hemos expuesto nos parece suficiente para sufragar la afirmación de que toda una serie de numerosos e importantes productos intermediarios es fabricada por nosotros con procedimientos nuestros, en condiciones de pureza química y de conveniencia económica indiscutibles.

Queda todavía por afrontar el problema de fundamental importancia que concierne a la fabricación del índigo y de los colorantes a la cuba, que son derivados del antraceno. Recordaremos que para el índigo el establecimiento de Cesano Maderno había comenzado la construcción de importantes reparticiones, que la crisis económica pasada aconsejó suspender temporariamente. Por lo que respecta a los colorantes a la cuba derivados del antraceno, a los cuales parece estar reservado un feliz por-



venir, nada ha sido hecho en Italia, puesto que nuestros técnicos estuvieron hasta hoy únicamente preocupados con las series más numerosas, importantes y más fácilmente accesibles de los colorantes al azufre, de los colorantes azoicos y de los colorantes básicos.

Pero será desde ahora deber suyo dedicarse también a estos estudios y realizar también entre nosotros la fabricación industrial de los más importantes términos de esta última serie de colorantes a la cuba. De cualquier manera podemos decir que en Italia, la joven industria de las materias colorantes, por obra de muchos técnicos e industriales animosos, ya ha sobrepasado las más graves dificultades. Una temible crisis financiera la amenaza aun y parece que a veces pone en peligro su existencia. Tenemos sin embargo plena confianza: la nueva industria no perecerá si, por lo menos en estos sus primeros años de vida no le será negada una razonable ayuda gubernativa y sobre todo si las industrias consumidoras italianas no le dejarán faltar su cordial apoyo.

---



Enrique Savino

## TEORIA DEL POTENCIAL NEWTONIANO

Si en un punto cualquiera A nos imaginamos que se halla concentrada una masa atractiva  $m$ , diremos que el potencial  $V$ , en un punto cualquiera B, si  $r$  es la distancia AB es:

$$V = \frac{m}{r}.$$

Es evidente que todos los puntos que se hallen sobre una misma esfera de centro A poseen igual potencial, ella será una superficie *equipotencial*, o una *superficie de nivel*, que en este caso serían esferas concéntricas de centro A.

Si doy a  $V$  un incremento  $\Delta V$ ,  $r$  tomará un incremento  $-\rho$  y se tendrá:

$$\Delta V = \frac{m}{r - \rho} - \frac{m}{r} = \frac{m \rho}{r(r - \rho)} \quad \therefore \quad \frac{\Delta V}{\rho} = \frac{m}{r(r - \rho)}$$

En el límite:

$$\text{Lím} \frac{\Delta V}{\rho} = \text{Lím} \frac{m}{r(r - \rho)} = \frac{m}{r^2} \quad \therefore \quad \text{Lím} \Delta V = \frac{m \rho}{r^2} \quad [1]$$

Si en el punto B suponemos concentrada una masa atractiva  $m_1$ , la fuerza atractiva  $f = \frac{m m_1}{r^2}$  ha realizado un trabajo  $\Delta T$  en este desplazamiento  $\rho$ , que será igual

$$\Delta T = f \rho = \frac{m m_1}{r^2} \rho = m_1 \Delta V \quad [2]$$

Si  $m_1$  se desplaza entre dos puntos de protección  $V_1$  y  $V_2$ , el trabajo total  $T$  será igual a la suma de todos los trabajos elementales  $\Delta T$ :

$$T = \sum \Delta T = \sum m_1 \Delta V = m_1 (V_2 - V_1) \quad [3]$$

Lo que nos dice: *que el trabajo de una fuerza atractiva está medido por el producto de la masa desplazada y la diferencia de potencial entre los puntos de partida y de llegada del móvil.*

Si tomamos  $m_1 = 1$  y hacemos que el punto de partida del móvil esté en el infinito, es decir,  $V_1 = 0$  se tendrá:

$$R = V. \quad [4]$$

Lo que nos dice: *que el potencial en un punto cualquiera mide el trabajo efectuado por la fuerza atractiva en desplazar al móvil de masa igual a la unidad, del infinito al punto considerado, cualquiera que sea la trayectoria que se considere.* Lo que se comprende fácilmente pues siendo la fuerza atractiva una fuerza central, el trabajo realizado por esta fuerza no depende, como se sabe, del camino recorrido, sino únicamente, del punto inicial y final.

Si partimos de un punto cualquiera, y llegamos a otro situado en la misma superficie de nivel del punto tomado, el trabajo realizado es cero.

*Potencial mutuo de dos masas atractivas.* — Si tenemos las masas atractivas  $m$  y  $m_1$  se llama *potencial mutuo* de estas dos masas atractivas el valor:

$$W = \frac{m m_1}{r} \quad \therefore \quad W = m_1 V = m V_1.$$

Siendo  $V$  el potencial de  $m$  en el punto considerado;  $V_1$  el potencial de  $m_1$  en el mismo punto.

Si estas masas  $m$  y  $m_1$  pasan de dos puntos cualesquiera  $A$  y  $B$  distantes  $r_1$ , a otros  $C$  y  $D$  distantes  $r_2$ ; llamando  $W_1$  el poten-

cial mutuo en los puntos A y B y  $W_2$  en los puntos C y D se tendrá una variación de potencial  $W_2 - W_1 = T$  igual al trabajo de su atracción mutua.

Esto se puede deducir fácilmente de la [2]:  $\Delta T = m_1 \Delta V$

$$\therefore \Delta T = \Delta W \therefore T = \sum \Delta T = \sum \Delta W = W_2 - W_1 \quad [5]$$

*Potencial de un sistema de masas atractivas.*— Si tenemos un sistema de masas atractivas, la función potencial, con respecto a un punto exterior cualquiera se determina suponiendo dividida ésta en masas infinitamente pequeñas,  $dm$  que distan cada uno de estos elementos una distancia  $r$  del punto considerado y se tendrá:

$$u = \text{Lim} \sum \frac{dm}{r} = \iiint \frac{k dv}{r} \quad [6]$$

Siendo  $k$  la densidad y  $r = \sqrt{(x - \alpha)^2 + (y - \beta)^2 + (z - \gamma)^2}$ ;  $\alpha, \beta, \gamma$  las coordenadas del punto dado.

El lugar geométrico de todos aquellos puntos que poseen el mismo potencial  $u = c$ , es lo que se llama como hemos dicho superficie de nivel. Es fácil ver que en cada punto no pasa más que una sola superficie de nivel y solo una, y que en cada punto de esta superficie de nivel la fuerza atractiva, resultante de todo el sistema de masas, es perpendicular a ella.

En efecto si un móvil de masa  $m'$  se desplaza sobre una superficie de nivel el trabajo de la fuerza atractiva está dada por la [3]; y es igual a cero:

$$R = m' (u - u) = 0.$$

Luego la fuerza tendrá que ser perpendicular a la dirección del desplazamiento; lo que nos dice que *en un sistema de masas atractivas, o de masas magnéticas, etc., las líneas de fuerza son perpendiculares a las superficies de nivel o de equipotencial.*



*Ecuación de Laplace.* — Hemos visto que la función potencial de un sistema de masas atractivas está dada por la ecuación; en el punto P ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )

$$u = \iiint \frac{k \, dv}{r} \quad \therefore \quad r = \sqrt{(x - \alpha)^2 + (y - \beta)^2 + (z - \gamma)^2}$$

El elemento  $dm = k \, dv$  situado en M atraería el punto P de masa  $m'$  con una fuerza  $f$  dada en unidades astronómicas igual:

$$f = \frac{m' k \, dv}{r^2};$$

los cosenos directores de PM serán:

$$\frac{x - \alpha}{r} \quad ; \quad \frac{y - \beta}{r} \quad ; \quad \frac{z - \gamma}{r}$$

luego la proyección de la atracción del elemento considerado, sobre los tres ejes coordenados será:

$$\frac{m' k \, dv}{r^2} \cdot \frac{x - \alpha}{r} = \frac{m' k (x - \alpha)}{r^3} \, dv, \text{ etc.}$$

Pero estas atracciones elementales se componen en una sola fuerza F; cuyas componentes serán:

$$X = m' \iiint \frac{k (x - \alpha)}{r^3} \, dv$$

$$Y = m' \iiint \frac{k (y - \beta)}{r^3} \, dv \quad [I]$$

$$Z = m' \iiint \frac{k (z - \gamma)}{r^3} \, dv$$

Pero observemos que si derivamos la función potencial  $u$ , con respecto  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , lo que podremos hacer puesto que la in-

tegral toma siempre valores finitos, cualquiera que sea la posición del P. Si el punto P estuviera interior a las masas atractivas estas integrales tendrían un elemento infinito, pero si pasamos a coordenados polares veríamos que todos ellos serían finitos, se tendrá:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial \alpha} &= \iiint \frac{k(x - \alpha)}{r^3} dv \\ \frac{\partial u}{\partial \beta} &= \iiint \frac{k(x - \beta)}{r^3} dv \\ \frac{\partial u}{\partial \gamma} &= \iiint \frac{k(x - \gamma)}{r^3} dv\end{aligned}\quad [\text{II}]$$

Comparando la II con I tendremos:

$$X = m' \frac{\partial u}{\partial \alpha} \quad ; \quad Y = m' \frac{\partial u}{\partial \beta} \quad ; \quad Z = m' \frac{\partial u}{\partial \gamma}$$

Lo que nos dice que para hallar las componentes de la atracción X; Y; Z de un sistema de masas atractivas, es suficiente con hallar las derivadas parciales de la función potencial  $u$  y multiplicarla por la masa  $m'$  concentrada en el punto considerado.

Si hallamos las derivadas segundas de la función potencial tendremos:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha^2} &= \iiint k dv \left[ -\frac{1}{r^3} + \frac{3(x - \alpha)^2}{r^5} \right] \\ \frac{\partial^2 u}{\partial \beta^2} &= \iiint k dv \left[ -\frac{1}{r^3} + \frac{3(y - \beta)^2}{r^5} \right] \\ \frac{\partial^2 u}{\partial \gamma^2} &= \iiint k dv \left[ -\frac{1}{r^3} + \frac{3(z - \gamma)^2}{r^5} \right]\end{aligned}\quad [\text{III}]$$

Sumando:

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \beta^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \gamma^2} = 0 \quad [7]$$

Que es una ecuación fundamental en la mecánica que se cumple siempre que el punto sea exterior a las masas atractivas; puesto que si P es interior no se habría podido derivar a  $\frac{\partial u}{\partial x}$  puesto que posee un elemento  $r=0$  y la integral tiene elementos infinitos.

En este caso se demuestra que  $\Delta u = -4\pi\delta$  siendo  $\delta = \varphi(\alpha, \beta, \gamma)$  que es la ecuación Poisson.

La ecuación de Laplace [7] juega un rol fundamental en la física; en la atracción, electricidad, magnetismo, propagación del calor, hidrodinámica, etc.

*Formula de Green.* — Vamos a establecer una fórmula que es también, fundamental en la física teórica. Sea un volumen  $v$ , limitada por una superficie  $s$ ; designemos con  $l, m, n$  los cosenos directores de la normal *exterior* a la superficie  $s$ .

Si F, es una función de  $x, y, z$  finita y continua, como sus derivadas de primer y segundo orden; en el volumen  $v$  se demuestra que:

$$\begin{aligned} \iiint_v \frac{\partial F}{\partial x} dv &= \iint_s F \cdot l d\sigma \\ \iiint_v \frac{\partial F}{\partial y} dv &= \iint_s F m d\sigma \\ \iiint_v \frac{\partial F}{\partial z} dv &= \iint_s F n d\sigma \end{aligned} \quad [IV]$$

Si hacemos  $F = uu'$  siendo  $u$  y  $u'$  dos funciones sujetas a las mismas condiciones de continuidad de F; aplicando las fórmulas precedentes se tendrá:



$$\iiint_v \left( u \frac{\partial u'}{\partial x} + u' \frac{\partial u}{\partial x} \right) dv = \iint_s l u u d\sigma$$

Si hacemos  $u' = \frac{\partial v}{\partial x}$  se tendrá:

$$\iiint_v \left( u \frac{\partial v^2}{\partial x^2} + \frac{\partial v}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} \right) dv = \iint_s l u \frac{\partial v}{\partial x} d\sigma$$

$$\therefore \iiint_v \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} dv = \iint_s l u \frac{\partial v}{\partial x} d\sigma - \iint_v u \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} dv$$

Si formamos las relaciones análogas y sumamos:

$$\begin{aligned} & \iiint_v \left[ \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} \right] dv = \\ &= \iint_s u \left[ l \frac{\partial v}{\partial x} + m \frac{\partial v}{\partial y} + n \frac{\partial v}{\partial z} \right] d\sigma - \\ & - \iiint_v u \left[ \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] dv \end{aligned}$$

Expresión que podemos simplificar introduciendo el concepto de derivada de una función V, en un punto M en la dirección MN normal anterior a la superficie en ese punto.

$$\frac{dv}{dn} = l \frac{\partial v}{\partial x} + m \frac{\partial v}{\partial y} + n \frac{\partial v}{\partial z}$$

se tendrá:

$$\iiint_v \sum \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} dv = \iint_s u \frac{dv}{dn} d\sigma - \iiint_v u \Delta v dv \quad [8]$$

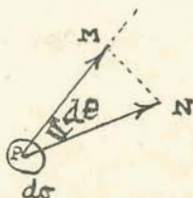
Que es la fórmula de Green. Por simetría se tendrá:

$$\iiint_v \sum \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} dv = \iint_s v \frac{du}{dn} d\sigma - \iiint_v v \Delta u dv$$

Restando de (8) se tiene:

$$\iiint_v (u \Delta v - v \Delta u) dv = \iint_s \left( u \frac{dv}{dn} - v \frac{du}{dn} \right) d\sigma \quad [9]$$

*Flujo de fuerzas.* — Si en un campo vectorial cualquiera, tomo una superficie infinitamente pequeña,  $d\sigma$ , trazo la normal PM



en un punto de ella, punto que estará caracterizado por un vector PN, cuyo valor determina la línea de fuerza del campo, llamaremos flujo de fuerza a través de  $d\sigma$  el valor:

$$PM d\sigma = PN \cos \theta d\sigma.$$

En la teoría de la propagación del calor de Fourier se encuentran estos mismos conceptos; en efecto si nosotros imaginamos un medio homogéneo e isótropo cerrado por una superficie cualquiera, y cada punto de esta superficie mantenida a una temperatura constante, pero variando de una manera continua de un punto a otro de la superficie; se establece entonces un equilibrio de temperatura en este medio; y la temperatura  $u$  será igual a una cierta función  $df(x, y, z)$  y que verifica a la ecuación de Laplace  $\Delta u = 0$ . Las superficies en que  $u$  sea constante serán las superficies isotérmicas.

El flujo del calor a través de una superficie  $d\sigma$  será

$$- K \frac{du}{dn} d\sigma,$$

donde K es el coeficiente de conductibilidad, y  $\frac{du}{dn}$  está tomada normalmente a la superficie.

En hidrodinámica se encuentran estos mismos conceptos. Si imaginamos un líquido animado de un movimiento permanente, podemos decir que las moléculas que pasan por un cierto punto tienen velocidad constante. En este caso existe una función de velocidades,  $u(x, y, z)$  o un *potencial de velocidades*.

En este caso el flujo de fuerzas através un elemento  $d\sigma$  es reemplazado por el volumen de líquido que atraviesa  $d\sigma$  en la unidad de tiempo y estaría dado por:  $\frac{du}{dn} d\sigma$ .

*Teorema de Gauss.*—Si en la [9] hacemos  $u=1$ , y  $v$  representará una función potencial, es decir, que es una función finita y continua, así como sus derivadas primeras y segundas en el volumen  $v$ , se tendrá:

$$\iint_s \frac{du}{dn} d\sigma = \iiint_v \Delta v dv$$

Pero si M representa la masa atractiva comprendida en el volumen  $v$ , sabemos por la fórmula de Poisson que  $\Delta v = -4\pi\delta$ ; luego:

$$\begin{aligned} \iint_s \frac{du}{dn} d\sigma &= \iiint_v -4\pi\delta dv = -4\pi \iiint_v \delta dv \\ \therefore \iint_s \frac{du}{dn} d\sigma &= -4\pi M \end{aligned} \quad [10]$$

Que será la expresión del *flujo de fuerza* através de la superficie  $s$ .

\* \* \*



*Afuera de toda masa atractiva, la función potencial no tiene ningún máximo, ni mínimo con respecto a los puntos infinitamente próximos.*

Sea  $P$  el punto dado, trazo una superficie cerrada cualquiera, por ejemplo, una esfera de centro  $P$  de superficie  $M$  con una pequeñez tal que no corte a las masas atractivas. Aplicando la [10] tendremos:

$$\iint_{\Sigma} \frac{du}{dn} d\sigma = 0 \quad [11]$$

que el flujo de fuerza a través de  $\Sigma$  es cero.

Si la función potencial fuera máxima en  $P$  ella tendría que disminuir al alejarse de  $P$ , en la dirección de la normal, y en este caso  $\frac{du}{dn}$  sería negativa en todas las direcciones; luego todos los elementos de la integral serían negativos y la [11] tendrá por valor una cantidad negativa, lo que sería un absurdo. Igual razonamiento tendremos para el caso en que quisiéramos considerar que  $u$  fuera mínima en  $P$ .

*Funciones armónicas.* — Son todas aquellas que satisfacen la ecuación  $\Delta u = 0$ .

Si sobre una superficie cualquiera damos a cada uno de sus puntos un valor dado, variando de una manera continua de un punto a otro, existe siempre una función armónica y solo una, finita como también sus derivadas primeras y segundas. Es el *teorema de existencia* de una función potencial. Ahora se presenta el siguiente problema.

*Conociendo los valores de una función  $u$  y  $\frac{du}{dn}$  en cada punto de una superficie límite y que satisface al teorema de existencia, hallar el valor de  $u$  en un punto cualquiera interior al volumen.*

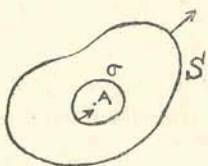
Sean dos funciones uniformes finitas y continuas como sus derivadas primeras y segundas en un volumen  $V$ . Aplicando la fórmula de Green se tendrá:

$$\iiint_V \left( u' \frac{du}{dn} - u \frac{du'}{dn} \right) d\sigma = 0$$

donde sí:

$$u' = \frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{(x - \alpha)^2 + (y - \beta)^2 + (z - \gamma)^2}}$$

No hay que olvidar que las  $\frac{du}{dn}$ ,  $\frac{du'}{dn}$  están tomadas según la normal exterior a la superficie  $s$ . Supongamos que  $u$  cumple estas condiciones para todos los puntos dentro de la superficie  $s$ ; pero que  $u'$  no lo cumple para un cierto punto A.



Describamos entonces una pequeña esfera, de manera que el punto A esté comprendido dentro de ella. Llamando  $\sigma$  la superficie de la esfera y aplicando la fórmula de Green; limitándola al volumen comprendido en la superficie  $s$  y  $\sigma$ :

$$\iint_s \left( \frac{1}{r} \frac{du}{dn} - u \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \right) d\sigma + \iint_\sigma \left( \frac{1}{r} \frac{du}{dn} - u \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \right) d\sigma = 0$$

Es fácil ver que el 1er. término de la segunda integral es cero; en efecto:

$$\iint_\sigma \frac{1}{r} \frac{du}{dn} d\sigma = \frac{1}{r} \iint_\sigma \frac{du}{dn} d\sigma;$$

puesto que de la esfera  $r = \text{constante}$ .

Aplicando la [11] se tendrá:

$$\frac{1}{r} \iint_\sigma \frac{du}{dn} d\sigma = 0.$$

En cuanto al segundo término de la segunda integral, se calculará sabiendo que la normal se tendrá que tomar interior a la esfera y que por lo tanto  $dn = dr$ :

$$\therefore \frac{d \frac{1}{r}}{dr} = - \frac{d \frac{1}{r}}{dn} = \frac{1}{r^2},$$

luego:

$$- \iint_{\sigma} u \frac{d \frac{1}{r}}{dn} d\sigma = - \frac{1}{r^2} \iint_{\sigma} u(x, y, z) d\sigma \quad [12]$$

Si queremos hallar el valor de la función en el punto M  $(a, b, c)$ ; haciendo la transformación de coordenadas polares en la [12]:

$$\begin{aligned} x &= a + r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \\ y &= b + r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \\ z &= c + r \cos \theta \\ d\sigma &= r^2 \operatorname{sen} \theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

se tendrá:

$$\begin{aligned} - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} u(a + r \operatorname{sen} \theta \cos \varphi, b + r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi, \\ c + r \cos \theta) \operatorname{sen} \theta d\theta \end{aligned} \quad [13]$$

Si hacemos tender  $a, r$  a cero se tendrá; que la [13] será igual:

$$\begin{aligned} - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} u(a, b, c) \operatorname{sen} \theta d\theta &= - 4\pi u(a, b, c) \\ u(a, b, c) &= \frac{1}{4\pi} \iint_{\sigma} \left( \frac{1}{r} \frac{du}{dn} - u \frac{d \frac{1}{r}}{dn} \right) d\sigma \end{aligned} \quad [14]$$



Fórmula fundamental y de gran aplicación; apoyándonos en ella vamos a demostrar que:

*El valor medio de una función armónica sobre una esfera es igual al valor que toma la función en el centro de la esfera.*

Si la superficie de la esfera es  $4\pi r^2$  y el valor total de la función:

$$\iint_s u d\sigma$$

llamaremos valor medio:

$$\frac{1}{4\pi r^2} \iint_s u d\sigma$$

Llamando las coordenadas del centro  $a, b, c$ , y teniendo en cuenta que  $r = \text{constante}$ , de la [14] se deducirá; sabiendo que

$$\frac{d}{dn} \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^2}$$

$$u(a, b, c) = \frac{1}{4\pi r} \iint_s \frac{du}{dn} d\sigma + \frac{1}{4\pi r^2} \iint_s u d\sigma$$

Pero la [11] nos dice que:

$$\iint_s \frac{du}{dn} d\sigma = 0$$

Luego

$$u(a, b, c) = \frac{1}{4\pi r^2} \iint_s u d\sigma$$

Que demuestra el teorema.

Con esto creemos que el lector tendrá idea más o menos exacta, de la teoría del potencial newtoniano de fuerzas, aunque hemos admitido algunas cosas sin demostrar y algunas otras de gran importancia no las hemos demostrado dada la extensión que tomaría este artículo.

En un próximo artículo veremos las aplicaciones, de la teoría del potencial en el campo magnético y eléctrico.

#### BIBLIOGRAFIA

- H. POISSON, *Théorie du potentiel Newtonien*, Paris 1899.  
E. PICARD, *Traité d'analyse*, tome I, 2<sup>o</sup> ed., 1901  
O. D. CHWOLSON, *Traité de Physique*, tome I, Paris 1912.  
P. APPEL, *Traité de mécanique rationnelle*, tome III, Paris 1900.  
R. CLAUDIUS, *De la fonction potentielle et du potentielle*, Paris 1870
-

## SECCIÓN APUNTES

Dr. Enrique V. Zappi

### SERIE HETEROCICLICA

Al decir «serie cíclica» se entiende por antonomasia que se trata de ciclos formados por la unión de átomos de carbono, puesto que se considera a dicho elemento como indispensable en todo compuesto orgánico.

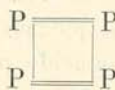
De no ser así, habría que especificar, porque actualmente se conocen compuestos formados por otros elementos, exclusivamente, como ser algunos silicohidrocarburos, el ácido pentazoico, el fósforo en sus diversos grados de polimerización y el oxígeno ya sea como ozono u oxozono, que también presentan una estructura cíclica.



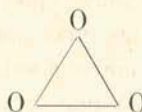
Orto fenil tetra silicano



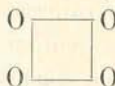
Ac. Pentazoico



Fósforo



Ozono



Oxozono

Análogamente, por «serie heterocíclica» deberá entenderse, la que comprende núcleos que además del carbono contienen en su molécula uno o varios átomos de otros elementos.

¿Cuales son estos elementos? — En un comienzo se creyó que sólo los elementos que tuvieran cierta relación, cierta similitud, con el origen orgánico de los compuestos del car-



bono, podrían entrar a formar núcleo con el mismo y precisamente el hecho de que los primeros términos descubiertos contuvieran Nitrógeno, Oxígeno y Azufre pareció confirmar esas suposiciones. Sin embargo, más recientemente, se han conseguido preparar heterociclos de más en más complicados que contienen en su molécula los elementos más distanciados de la serie periódica, desde el Fósforo, Arsénico y Antimonio hasta el Silicio, Mercurio y Plomo.

En muchos de estos compuestos el metal o metaloide incluído, pierde su carácter mineral en tal forma que parece transformarse en otro elemento con propiedades más aproximadas a las del carbono. Inversamente de lo que se observa en los derivados del tipo amonio, sulfonio, iodonio, etc., donde cada radical se presenta con las propiedades de un nuevo metal alcalino.

Es decir que en estas combinaciones se observa un desplazamiento notable de las propiedades clásicas de los elementos minerales y del carbono hacia un límite colocado entre la Química Orgánica y la Inorgánica. Todo lo cual parece hallarse de acuerdo con las últimas hipótesis sobre constitución de la materia, según las cuales el carácter metálico no es una propiedad atómica, es decir del núcleo atómico, sino que es producido por la estructura de su envoltura externa, de la atmósfera, por llamarla así, del átomo, la cual es modificable a tal extremo que permite el paso (transmutación) de uno a otro elemento.

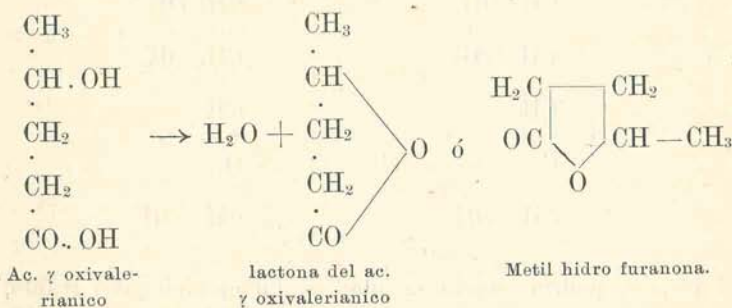
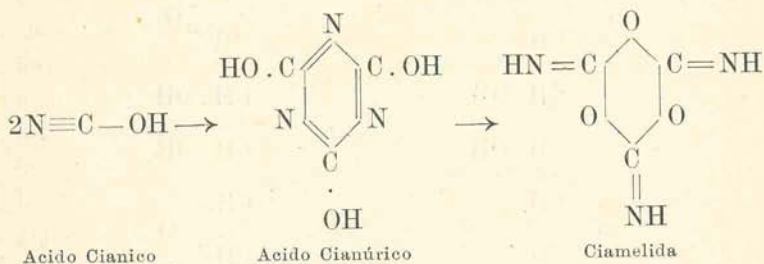
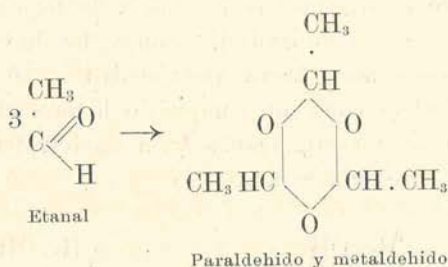
¿Cuál es el número de miembros que pueden formar una cadena cíclica? Generalmente, los más numerosos y los más estables son los que contienen cinco o seis átomos en su cadena, pero se conocen núcleos de mayor amplitud.

Así en la serie isocíclica, se conocen núcleos hasta de nueve átomos de carbono. el ciclononano, no habiéndose podido preparar el ciclodecano. Ello no obsta para que se hayan propuesto fórmulas hasta de veinte átomos de carbono p. ej. para explicar la constitución del caucho, que sería el penta metilcicloheicosanpentadieno.

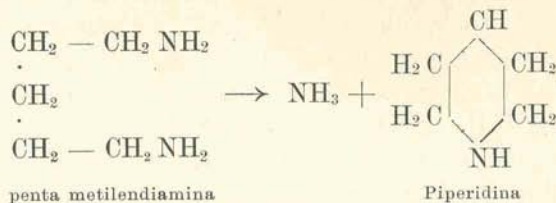


los primeros ejemplos de formación de núcleos heterocíclicos fueron dados precisamente por simples condensaciones y polimerizaciones de sustancias de esa misma categoría.

Así la condensación de los aldehidos, la polimerización del ácido ciánico, las deshidrataciones de ácidos-alcoholes y de ácidos aminados, la pérdida de amoniaco entre diaminas, etc., son otros tantos modos de formación de núcleos heterocíclicos, de pasaje de la serie alifática a la serie heterocíclica.

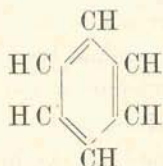




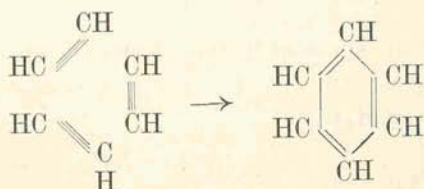


Existen reacciones de más en más complicadas, y que veremos más adelante, pero un procedimiento cuyo hallazgo tuvo gran importancia porque dió la primera idea sobre la constitución cíclica de todos estos compuestos, fué la síntesis de la piridina por la condensación del acetileno en el ácido cianhídrico efectuada por Ramsay.

En efecto, cuando Anderson descubrió la piridina en el año 1848, se estaba lejos de sospechar siquiera, su naturaleza cíclica y se la describía simplemente, como una amina terciaria. La hipótesis de Kekulé y Couper sobre el núcleo bencénico no había sido emitida todavía; ella vió la luz en 1858 y sólo fué generalmente admitida diez años más tarde. En consecuencia la fórmula del benceno representada por  $\text{C}_6\text{H}_6$  pasó a ser

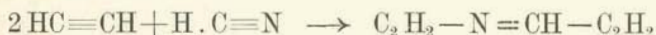


En 1866 operó Berthelot su famosa síntesis del benceno por condensación de tres moléculas de acetileno:

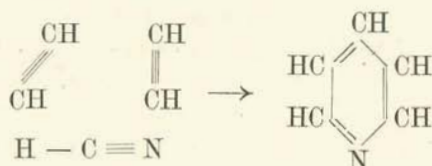


Esta síntesis fué considerada por algunos como la brillante confirmación de la hipótesis de Kekulé. Otros, al contrario, influenciados por un exagerado positivismo, y Berthelot entre ellos, sólo vieron en el benceno un polímero del acetileno, el triacetileno  $(CH \equiv CH)_3$  o mejor  $(C_2H_2)_3$ .

La reacción del acetileno y del ácido cianhídrico en la síntesis de Ramsay había sido explicada así:



Pero las analogías de esta síntesis con la del benceno, indujeron a Körner (1869) y Dewar (1891) a interpretarla de este modo:

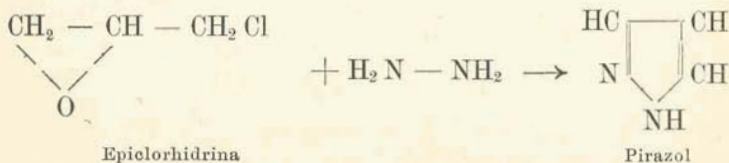


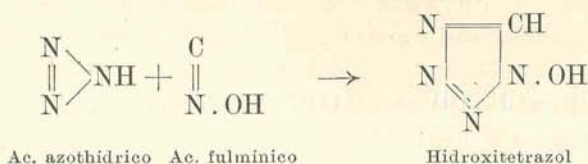
donde la piridina fué considerada como un núcleo bencénico en el cual un  $-CH =$  hubiera sido reemplazado por un  $-N =$ .

Mediante esta interpretación, la piridina si bien continuó con sus propiedades de amina terciaria, pasó a ser el tipo de una nueva serie riquísima de sustancias orgánicas, los compuestos heterocíclicos.

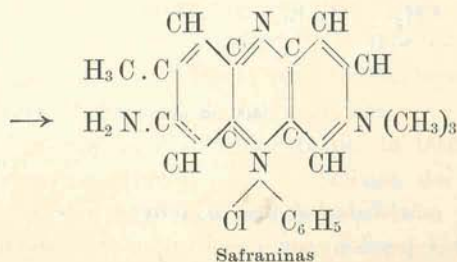
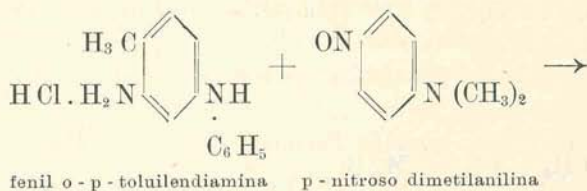
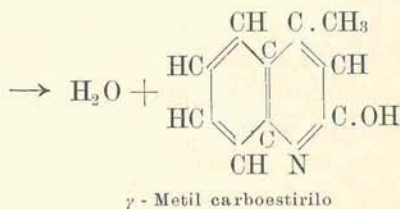
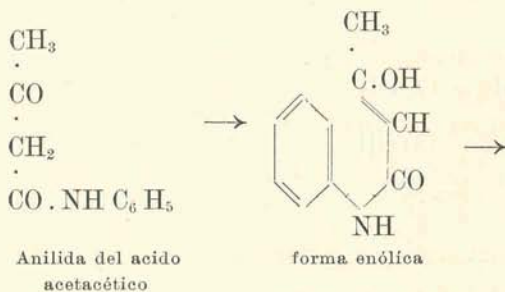
Explicada la constitución de la piridina, fué fácil no sólo establecer la de los derivados análogos obtenidos por síntesis sino que pudo también intentarse la preparación de heterociclos más complicados, según variadas reacciones, algunas de las cuales presentamos como ejemplos:

#### FORMACIÓN DE NUCLEOS HETEROCICLICOS CON VARIOS N:



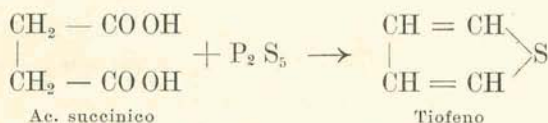
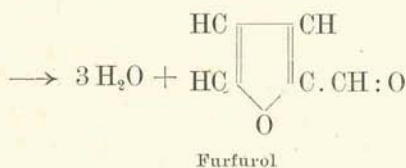
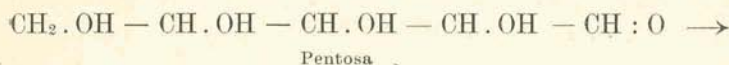


FORMACION DE NUCLEOS HETEROCICLICOS CONJUGADOS:

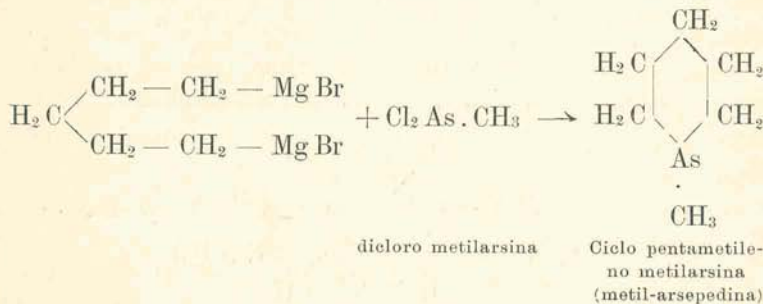
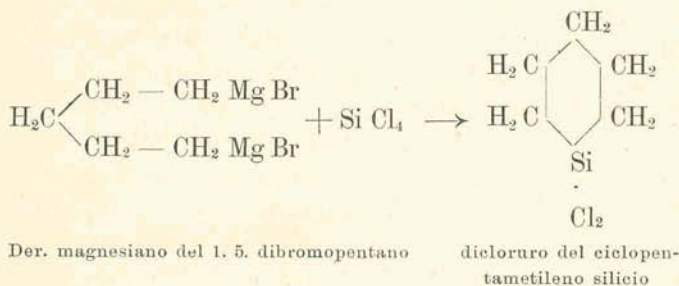




FORMACION DE HETEROCICLOS CON O Y S:



FORMACION DE HETEROCICLOS CON Si Y As:



*Caracter y estabilidad de los compuestos heterocíclicos.* — Estos compuestos pueden ser constituídos por elementos cuyas

valencias se hallan completamente saturadas o bien que tienen un estado de *no saturación* especial que caracteriza a las sustancias *aromáticas* y que se representa para satisfacer la tetravalencia del C, mediante dobles ligaduras.

Aquí como en la serie bencénica, cuando desaparecen esas *valencias potenciales* por hidrogenación, las sustancias saturadas que se originan pierden el carácter *bencenoide* y se aproximan en sus propiedades a los compuestos acíclicos por la facilidad con que su núcleo es atacado y transformado en compuestos de cadena abierta.

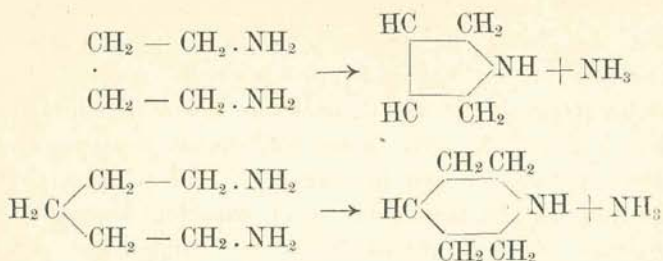
Aún dentro de este carácter existen diversas graduaciones, pues no es lo mismo abrir el núcleo de la piperidina, que regenerar el aldehído fórmico o el etanal a partir de su polímero, el trioximetileno o el metaldehído, lo que se consigue por simple calentamiento, mientras que en el primer caso son necesarios tratamientos químicos enérgicos.

En general puede establecerse que los compuestos heterocíclicos que provienen de la polimerización de sustancias acíclicas son poco estables; siguen luego los núcleos heterocíclicos de cadena saturada y entre éstos especialmente los que contienen O como heteroátomo, como menos estables y finalmente los compuestos heterocíclicos de carácter *bencenoide* que son sumamente resistentes a los agentes químicos y físicos.

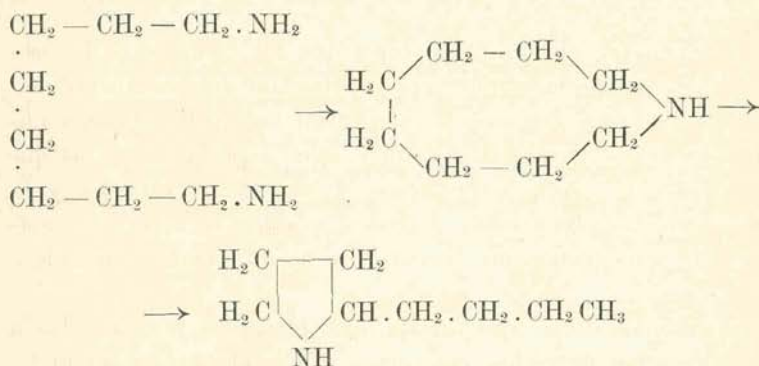
Ya hemos dicho que existe una tendencia marcada hacia la formación de ciclos con cinco y seis átomos en su molécula y dichas sustancias son las que presentan mayor estabilidad.

Aunque la teoría de la tensión de Bayer que fué originalmente propuesta para explicar la diversa estabilidad de los hidrocarburos polimetilénicos no se aplique muy fácilmente a estos casos de cadenas que contienen átomos que no son de C, sin embargo ella constituye una aproximación muy evidente a la verdadera causa de tales hechos.

Así p. ej., calentando el clorhidrato de la tetrametilendiamina o de la pentametilendiamina se obtienen derivados heterocíclicos del pirrol y de la piridina.

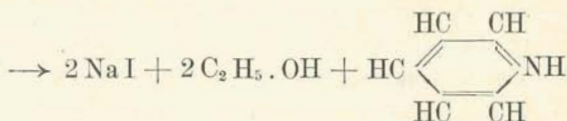
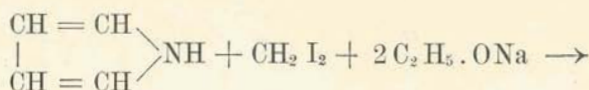


En cambio la misma reacción aplicada a un homólogo superior la octometilendiamina, produce una disminución del núcleo y en vez de obtenerse la ciclooctometilenimina con 9 átomos en el ciclo, se obtiene simplemente la butil pirrolidina:



Debe admitirse que la tensión exigida para la formación de una cadena de 9 átomos es tan grande, que los eslabones atómicos no pueden soportarla y el núcleo se abre, para volverse a soldar una vez alcanzada una forma más equilibrada con lo que se demuestra la mayor estabilidad del ciclo de 5 átomos, estabilidad que no es absoluta pues en algunos casos este núcleo penta atómico puede a su vez ser abierto y formar el homólogo superior. Así cuando una substancia tan estable como es el pirrol se trata por ioduro de metileno o el cloroformo en presencia de alcoholato de sodio se observa la formación de piridina:



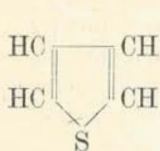


Nos volvemos a encontrar pues ante el equilibrio entre los núcleos de 5 y 6 átomos que caracteriza a todos los compuestos cíclicos, tanto los saturados como los aromáticos o los heterocíclicos.

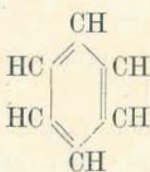
La introducción de otros elementos reemplazando uno o varios CH del núcleo bencénico, modifica en muchos casos el carácter y las propiedades del benceno, pero en otros casos produce sustancias de propiedades muy parecidas.

Así el tiofeno es semejante al benzol no solamente en sus propiedades químicas sino también en las físicas. El tiofeno es un líquido incoloro que hierve solamente 4° más alto que el benceno y estas pequeñas diferencias se mantienen entre los derivados correspondientes de ambos cuerpos.

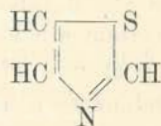
El tiazol (P. Ebul. 117°) y la piridina (P. Ebul. 115°) son muy parecidos y el olor permite apenas una diferenciación



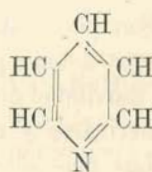
Tiofeno



Benceno



Tiazol



Piridina

Parecería que el reemplazo de un — CH = CH — (grupo vinílico) por un — S — en el bencene ó en la piridina no tuviera gran influencia, dejando invariadas las principales propiedades físicas y químicas de las sustancias.

# ORDEN EN QUE SERA ESTUDIADA LA SERIE HETEROCICLICA.

Para el estudio de estos compuestos conviene considerarlos ordenadamente colocados según su complicación creciente.

Comenzaremos por los núcleos formados por tres elementos; luego los de cuatros, cinco y seis elementos.

Dentro de cada clase consideraremos sucesivamente aquellos que tienen sólo un átomo heterogéneo, N, S, O, etc., y dos o más heteroátomos iguales o diferentes.

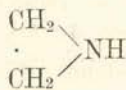
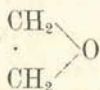
Finalmente y en el mismo orden, los compuestos que derivan de la condensación de dos o más núcleos, con un menor o mayor número de átomos diferentes.

Trataremos en esta forma de pasar una revista ligera, y lo más amena posible, a este inmenso grupo de substancias *orgánicas* en cuyas filas se exhiben cuerpos de importancia tan fundamental para la vida vegetal y animal, como la clorófila y la hemoglobina, colores tan brillantes y tan armónicos como los variados antocianos de las flores y substancias de acción heroica y medicamentosa como los alcaloides naturales y sus análogos preparados sintéticamente en el laboratorio.

## NUCLEOS CON TRES ELEMENTOS.

Son poco estables; sin embargo todo el interés que presentan es debido precisamente a esa inestabilidad a la exagerada movilidad de sus átomos que les permite polimerizarse, tautomerizarse y combinarse con suma facilidad.

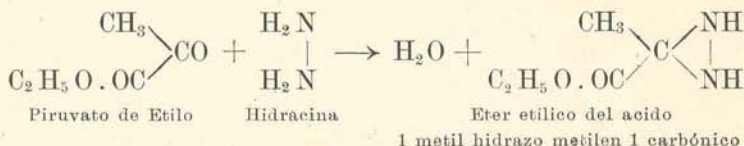
Los más sencillos se relacionan o derivan directamente de los compuestos de la serie grasa, óxido de etileno, etilen imina.



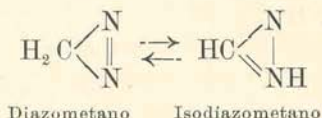
Del esquema



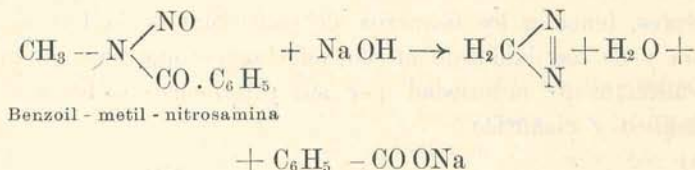
saturado, deriva el hidrazo-metileno, que es el tipo de algunos productos de condensación de ciertas sustancias carbónicas, ácidos  $\alpha$ -cetónicos, con la hidrazina



El compuesto no saturado de ese mismo esquema forma el diazo-metano o su tautómero el isodiazometano

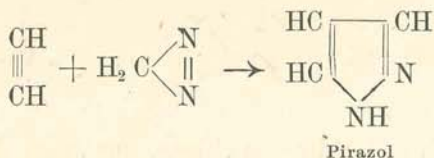


El diazo-metano está citado como uno de los pocos diazóicos de la serie grasa y se obtiene por acción del hidrato de sodio sobre las acil-nitrosaminas:

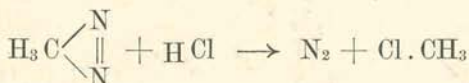


La principal importancia del diazo-metano, deriva de la facilidad con que las valencias unidas al carbono se abren y se unen con hidrocarburos no saturados para formar derivados heterocíclicos con dos átomos de N en el núcleo

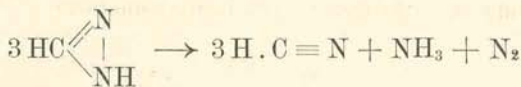




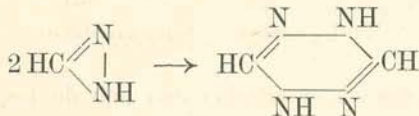
Es también un agente de metilación muy enérgico, porque produce muchas reacciones análogas a la siguiente:



Su desmótopo, el iso-diazo-metano, no es estable y al ser puesto en libertad se descompone y se polimeriza en esta forma.

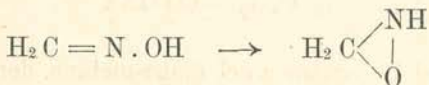


Acido cianhídrico.



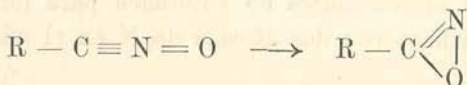
Dihidrotetrazina

Entre los núcleos de tres átomos con dos heteroátomos diferentes, tenemos los isómeros de estructura de la formaldoxima y de los óxidos de nitrilo, sustancias que han adquirido últimamente notoriedad por sus relaciones con los ácidos fulmínico y cianúrico.



Formaldoxima

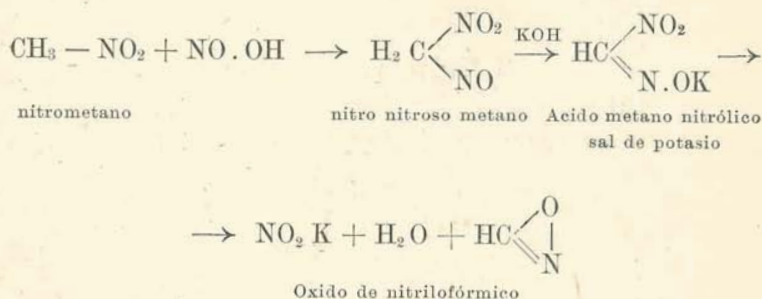
Iso formaldoxima



Oxido de nitrilo

Iso - oxido de nitrilo

El óxido de nitrilo fórmico, se obtiene por acción de los álcalis sobre el ácido metanonitrólico

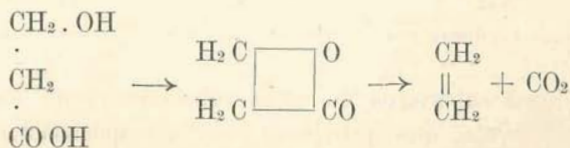


que inmediatamente se polimeriza en un trímero, el cual por acción de los ácidos desdóblase en ácido fulmínico y por acción de los álcalis en ácido cianúrico

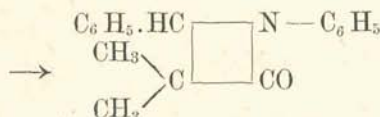
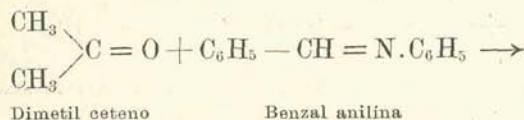


#### NÚCLEOS CON CUATROS ELEMENTOS.

Si dejamos de lado los ímino, óxido y sulfuros de trimetileno, homólogos de los de etileno, hallaremos los primeros términos de esta serie entre las  $\beta$ -lactonas y  $\beta$ -lactamas que no siempre han podido obtenerse en libertad a causa de su inestabilidad

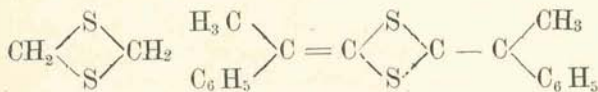


Un método general de preparación de los homólogos superiores de las  $\beta$ -lactamas, consiste en la adición de un ceteno a las benzalanilinas:



N. 4. difenil - 3.3 - dimetil tetrahidro formona

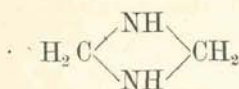
Existen también algunos derivados que contienen dos hetero-átomos iguales, S o N. El tipo de los primeros es el disulfuro 1.3-dimetileno, cuyos principales homólogos son las llamadas *desaurinas* de V. Meyer, sustancias colorantes amarillas obtenidas por la acción del sulfuro de carbono sobre cetonas aromáticas en presencia de álcalis,



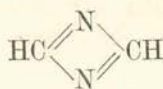
Disulfuro 1.3 dimetileno

Acetofeno n - desaurina

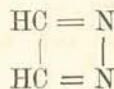
Enteramente análogas son los di-imínos 1.3 dimetileno cuyo derivado no saturado corresponde a la fórmula del dime-ro del ácido cianhídrico. Su isómero se denomina azi-etano o gliazina.



di-imino 1.3 dimetileno



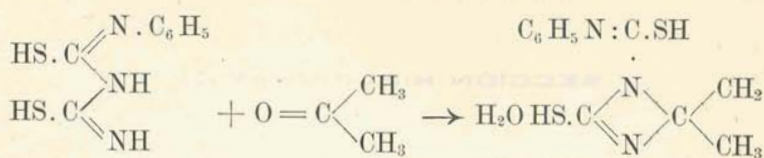
Ácido dicianhídrico



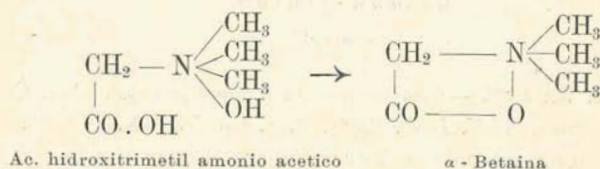
Azi - etano

Homólogos superiores de estas sustancias son los *aldu-retes* y *keturetes* que provienen de la condensación de los ladehidos y cetonas sobre derivados del tio biuret.





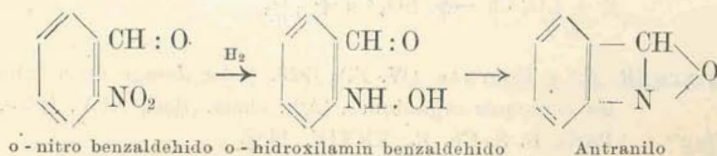
Las  $\alpha$ -betainas y las  $\alpha$ -tetinas son ejemplos interesantes de núcleos tetratómicos con dos elementos heterocíclicos, productos de la deshidratación interna de los ácidos amino y tioglicólicos alquilados.



La betaina existe en las melazas residuales de fabricación del azúcar de remolacha. Allí fué descubierta por Scheibler y desde entonces esos residuos son utilizados en la preparación industrial de la trimetilamina y del cloruro de metilo.

El azúcar bruto de remolacha contiene 3.75 % de betaina, que además se encuentra en muchos jugos vegetales y se forma en la descomposición pútrida de los albuminoides.

Por último citaremos un complejo producido por la soldadura de un núcleo bencénico con uno triatómico, el antranilo, que se forma en la reducción moderada del aldehído o-nitro benzóico.



## SECCIÓN BIBLIOGRÁFICA

Dr. Enrique Herrero Ducloux

## BIBLIOGRAFIA QUIMICA

### Combustibles.

(Continuación)

POWELL (A. R.) 1923. — Les formes du S dans le coke. (Am. Chem. Soc., XLV, 1-15). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 623.  
El S retenido en 2 formas para sistema C-S.

1. S libre adsorbido;
2. S en sol. sólida

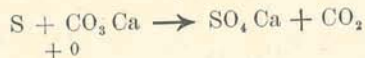
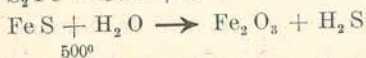
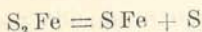
En el coke hay 3 formas:

1. S libre adsorbido;
2. S en sol. sólida;
3. FeS con peq. cant. S Ca y SMg.

En cokes industriales formas 2 y 3,  $3 > 2$

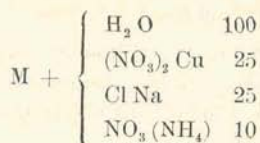
Enfriando coke  $4\text{FeS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{S}$ .

FOERSTER (F.) y GEISLER (W.) 1923. — Sur le comportement du S des charbons, dans leur distillation sèche. (Zeit. f. angew. Ch., XXXV, 193). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 35.  
El S no desaparece sino en mínima proporción



GORTNER (R. A.) y HOFFMAN (W. F.) 1923. — Le dosage du S dans les composés organiques. (Am. chem. Soc., XLV, 1033). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 1482.

Método de Benedict-Denis (Journ. biol. Chem., VI, 363 VIII, 401).



ASHIDA (T.) 1923. — La détermination de S dans le fer et dans l'acier. (Journ. Soc. Chem. Japan, XLIV, 483). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 2291.

2-3 M + 10g Zn-Hg + HCl 12 N gota a gota luego H en corriente y luego θ

TAYLOR (J.) 1923. — Sur la détermination du S dans quelques composés. (J. Soc. chem. Ind., XLII, 294). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 2290.

d) Poder calorífico.

DARLING (Charles) 1902. — Un nouveau calorimètre pour déterminer les chalors de combustion. Paris, R. G. S., XIII, 1112.

ROUSSET (Henri) 1908. — Calorimètre enregistreur pour l'essai des gaz combustibles. Paris, R. G. S., XIX, 971-972.

HÄRI (P.) y WEISER (St.) 1910. — Kalorimetrische Verbrennung. Berlin, Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden, I, 658-685.

HUNTLY (N.) 1911. — De la précision qu'on peut atteindre dans les mesures calorimétriques des combustibles. Chem. Ind., XXIX, 917-920. Paris, B. S. Ch. F., IX-X, 127-128.

(Limite de precisión = 0.1-0.3 %; sin correcciones 1-2 %; errores de demuestre 0.5-2 %; P. C. de  $C_{10}H_8$  = 9688 (Berthelot - Recoura); 9696 (B. et Loguinine); 9718 (B. y Vieille); 9628 (Stohmann); 9668 (Fischer-Wrede).

MAHLER (P.) et GOUTAL (E.) 1912. — De l'emploi de l'oxigene sous pression pour doser le carbone total des ferroalliages. Paris, Journal de Pharmacie et de Chimie, VI, 6, 278.

RICHE (J. A.) 1913. — Type de calorimètre perfectionné convenant à toutes les bombes. New York, Am. Chem. Soc., XXXV, 1747-1750

(Es un gran vaso de Dewar, contenido en una caja forrada de corcho).



RAU (O.) 1913. — Sur le dosage de l'eau formée dans la bombe calorimétrique par combustion des matières contenant du S et de l'Az. (Zeit. anorg. Ch., LXXX, 116-121). Paris, B. S. Ch. F., XIII-XIV, 990-991.

ROTH (W. A.) 1914. — Mode d'emploi de la bombe calorimétrique. (Ann. Chem., CCCCXVII, 112-133). Combustion de substances volatiles. (Ann. Chem., CCCCXVII, 134-145). Paris, B. S. Ch. F., XXII, 65-66.

SVENTOSLAVSKY (V.) y POPOF (G.) 1915. — Sur la bombe calorimétrique et la chaleur de combustion de l'acide benzöïque, Paris, B. S. Ch. F., XVII, 454-455. (Journ. Soc. phys. chim., XLVI, 935-996), 1914.

HERRERO DUCLOUX (E.) y CORTI (H.) 1916. — Algunas observaciones sobre operaciones calorimétricas de carácter industrial. Buenos Aires, Anales Asoc. Química Argentina, IV, 227 y siguientes.

PARR (S. W.) 1916. — Un alliage résistant aux acides pouvant remplacer le Pt dans une bombe calorimétrique. (Am. chem. Soc., XXXVII, 2515-2522 (1915). Paris, B. S. Ch. F., XX, 283-284.

Yllium = 60.65 Ni + 21.07 Cr + 6.42 Cu + 4.67 Mo +  
+ 2.13 Tu + 1.04 Si + 0.48 Mn + 1.09 Al + 0.76 Fe.

NIKITINE (N. J.) 1918. — Sur la chaleur de combustion des charbons de bois. (Journ. Soc. phys. chim., XLVIII, 52-75, 1916), Paris, B. S. Ch. F., XXIV, 10-11.

Operaciones realizadas sobre carbonos desecados en el vacío +  $H_2SO_4$ .

$Q = Cx + Hy$

Por el método de los cuadrados minimos:

$x = 80,51$

$y = 273,4$

$Q = 80,51 C + 273,4 H$

Errores comprendidos entre + 0.63 y - 0.47 %.

Se supone que a T de carbonización se forman compuestos, orgánicos oxidados y que la proporción de C e H oxidados es constante. Se desprecia O ocluido.

WHITE (W. P.) 1918. — Sur calorimétrie. (Am. Chem. Soc., XL, 1858-1886). Paris, B. S. Ch., XXVI, 84-85.

HENNING (F.) 1921. — Sur les chaleurs de combustion de l' $C_6H_5COOH$  de la  $C_{10}H_8$  et du  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . (Zeit. f. physik. Ch. XCIV, 467). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 807.

$C_6 H_8 - CO OH$	6320
$C_{10} H_8$	9617
$C_{12} H_{22} O_{11}$	3949

ENGSTRÖM (N. H.) 1921. — Correction de température dans l'emploi de la bombe calorimétrique. (Tid. Tid. Kemi o. Berg., LI, 18-21). Paris, B. S. CH. F., XXXII, 410.

$$k = (1 - n) v - v_1$$

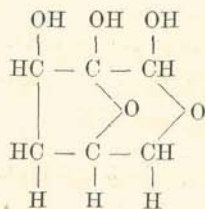
Los valores corresponden a los de la fórmula Regnault-Pfaundler.

El error está comprendido entre  $\pm 0.001 - 0.003^\circ$ .

BINDER (F. O. H.) 1921. — Etudes sur le calcul du pouvoir calorifique, d'après la constitution de la combinaison. Paris, B. S. Ch. F., XXIX, 545. (Chem. Zeit., XLV, 141).

En la fórmula de Dulong se supone el O quemado por el H lo que da resultados inexactos aunque aproximados: este error se corrige suponiendo con el autor al O ligado al carbono.

La celulosa da en uno y otro caso resultados diferentes. Si se tiene en cuenta la fórmula de constitución



calculando el calor de combustión se obtiene un resultado muy exacto 4182 Cal. en lugar de 4189 encontrado

STRACHE (H.) y GRAU (H.) 1921. — Determination des chaleurs de carbonisation des houilles au calorimètre. (Brennstoff Chemie, II, 97-99). Paris, B. S. Ch. F., XXX, 866.

MATIGNON (C.) y MARCHAL (G.) 1921. — Sur l'emploi des bombes emailées en calorimétrie. (C. R., CLXXII, 1921). Paris, B. S. Ch. F., XXX, 718.

Estudian la acción del  $HNO_3$  formado sobre el esmalte y aconsejan atacar éste 5 h. por  $HNO_3 \frac{N}{1}$ .

VERKADE (P. E.) 1922. — Observations calorimétriques. L'emploi du l'ac. benzoïque comme étalon pour déterminer la capacité thermique des calorimètres a combustion. Paris,

B. S. Ch. F., XXXII, 204. (Chem. Weekbl., XIX, 389-392).

MORPURGO (G.) 1922. — Détermination indirecte du pouvoir calorifique du naphthe. (Giorn. ch. ind. appl., IV, 15). Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 1166.

Se fracciona la nafta:

a) % antes de 110° C

b) % » » 310°

C fijo = aumento de peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  embebida con nafta y  $\theta$  en crisol lentamente al rojo

$\text{H}_2\text{O}$  total

S »

a)  $\rightarrow$  11200 Cal.


b)  $\rightarrow$  10300 »

C  $\rightarrow$  8140 »

S  $\rightarrow$  2500 »

SWIETOSLAWSKY (W.) y STARCZEWSKA (H.) 1922. — Sur la chaleur de combustion de l'acide benzoïque, du sucre de canne et du naphthalène. Paris, B. S. Ch. F., XXXI, 654-667. Notable trabajo que tuvo en cuenta la Conferencia Internacional de Química Pura y Aplicada reunida en Lyon en 1922 para sus conclusiones.

CO OH

El standard es el  cuyo P.C. = 6324  $\text{Cal}_{15}$  (peso en

el aire) y 6319  $\text{Cal}_{15}$  (en el vacío).

MOUREU (Ch.), DUFRAISSE (Ch.) y LANDRIEU (Ph.) 1923. — Méthode générale pour déterminer la capacité calorifique des solides et des liquides. Paris, B. S. Ch. F., XXXIII, 893.

VERKADE (P. E.), COOPS (J.) y HARTMAN (H.) 1923. — Recherches calorimétriques. Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 17.

1 gr. naftalina 9.614,15

para peso en vacío 9.605,15

$\frac{\text{Naftalina}}{\text{Ac. benzóico}} = 1.5203$

MENUCCI (Arturo) 1923. — Datos y observaciones sobre las bombas calorimétricas. Buenos Aires, Revista de la Facultad de Química y Farmacia, II, 25-73.



e) *Asfaltos y petróleos.*

Asfaltos:

a) *Verdaderos.* — Mar muerto, Trinidad, Bermúdez, Maracaibo.

b) *Asfaltitas.* — Siria, Utah (Gilsonita), Colorado (Grahamita), Cuba (Albertita).

c) *Rocas asfálticas.*

d) *Artificiales.*

TASSILLY (E.) 1902. — III Congrès International du Pétrole. Paris. R. G. S., XIX, 43-44.

Para aceites lubricantes:

Propiedades físicas	Principales	<ul style="list-style-type: none"> <li>Inflamabilidad</li> <li>Viscosidad</li> <li>Congelación</li> </ul>
	Secundarias	<ul style="list-style-type: none"> <li>Densidad</li> <li>Arrastre por vapor</li> </ul>
Propiedades quim.	Principales	<ul style="list-style-type: none"> <li>Acidez</li> <li>Mat. saponificables</li> <li>Aceites de resina</li> <li>Agua</li> <li>Subst. extrañas</li> </ul>
	Secundarias	<ul style="list-style-type: none"> <li>% en asfalto</li> <li>Natron test.</li> </ul>

HOLDE (D.) 1908. — Huiles minérales. Paris, Analyse Chimique Industrielle, de G. Lunge, II, 1-86.

HOLDE (Dr. D.) 1909. — Traité d'analyse des huiles minérales, des matières grasses des goudrons et bitumes et des produits dérivés comprenant une étude spéciale des huiles de graissage. Paris, 1 vol. VIII + 527 p. (Traducción de L. Gautier).

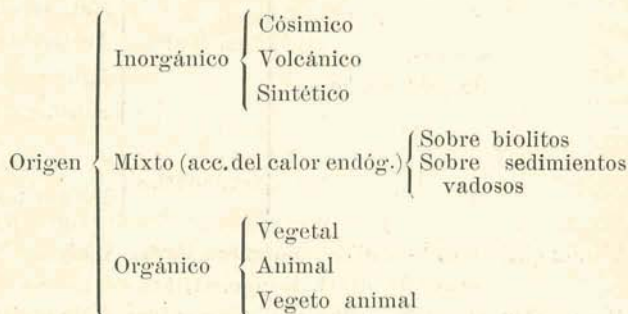
ALLEN (J. E.) y JACOBS (W. A.) 1912. — Evaluación del  $H_2O$  en los petróleos. Washington, T. Cong. Int. Chim. Appl., X, 17. (Utiliza el Na en hilos y mide el H).

CAMPO (A.) y PUENTE (J.) 1914. — El agua en las grasas minerales. Madrid, An. S. E. F. y Q., XII, 349-360.

(Por el  $\text{CH}_3\text{MgI}$  en éter isoamilico y se mide  $\text{CH}_4$ )

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04041 \frac{V}{S_{\text{sustancia.}}}$$

- NICÓLESCO-OTTIN (E.) 1915. — Investigación químico-técnica del asfalto de Maritza. (Ann. Scient. Univ. Jassy., IX, 178). Madrid, A. S. F. y Q., XIII, 336.
- DUBRISAY (R.) 1917. — Méthode physique d'essai des huiles de graissage. Paris, R. G. S., XXVIII, 688.
- DESMARETS (M.) 1917. — La pyrogénéation des hydrocarbures (cracking) Fabrication d'essence minérale, de benzène, et de toluène a moyen des huiles lourdes de pétrole. Paris, R. G. S., XXVIII, 109-118.
- MAILHE (Alph.) 1918. — Fraccionamiento del petróleo. Paris, R. G. S., XXIX, 431.
- DIETRICH (Karl) 1919. — Beiträge zur Untersuchung von Motorbetriebsstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten. Wiesbaden Z. für Anal. Chem., LVIII, 296-301.
- CHERCHEFFSKY (N.) 1919. — Détermination de la provenance d'un Naphte ou de ses dérivés. Paris, 1 vol. in 8°, 165 p. + 131 cuadros.
- BONARELLI (Guido) 1919. — Origen de los petróleos y en especial de los argentinos. Buenos Aires, A. S. Q. A., VII, 412-417.



- ARNOLD (Philip) 1919. — Dosificación de cantidades muy pequeñas de agua en aceites minerales. (Journ. Soc. Chem. Ind., XXXVIII, 23. Madrid, A. S. F. y Q., XVII, 184.
- Una corriente de aire seco bajo presión de 25 mm. con velocidad de 2-3 burbujas por segundo; el  $\text{H}_2\text{O}$  se condensa en tubos en U enfriados con hielo y  $\text{HCl}$ .
- MABERY (C. F.) 1920. — L'origine des pétroles révèlee par leurs constituants azotés. (Am. Chem. Soc., XLI, 1690-1697). Paris, B. S. Ch. F., XXVIII, 128.

Japón	0.35 — 1.5 % N
California	1.00 — 2.55
Ohio	0.23 — 0.55

BERGER (A.) 1920. — Le combustible liquide. Paris, R. G. S., XXXI, 79-86.

GRUN (Ad.) y WIRTH (Th.) 1920. — Sur l'origine des pétroles. Paris, B. S. Ch. F., XXVIII, 761-762. (D. Ch. G. LIII, 1310-1312).

MOORE (H.) 1920. — La température d'inflammation spontanée des combustibles liquides. Paris, R. G. S., XXXI, 99.

Esta es en el oxígeno inferior de 100-170°C a la temp. de inflam. en el aire.

COURAU (R.) 1921. — Technique des pétroles. Paris, 1 vol. in 16, 406 p. + 10 pl.

MAILHE (A.) 1921. — Sur le pétrole préparé avec l'huile de colza. C. R., CLXXIII, 658.

MATTHEWS (R.) 1921. — Determination des chlorures dans les pétroles. (J. Ind. and Eng. Chem., XIII, 325). Paris, C. S. Ch. F., XXX, 688.

Los petróleos ceden sus cloruros al agua + acetona.

MAILHE (A.) 1921. — Preparation d'un pétrole à l'aide d'une huile végétale. (C. R., CLXXIII, 358).

Aceite de lino descompuesto sobre Cu + MgO e hidrogenado sobre Ni da Cn Hm aromáticos.

Con aceite vegetal se puede preparar esencia y kerosene.

Esencia  $D_{23} = 0.7607$  } Sol. en alcohol en todas propor-  
Kerosene  $D_{21} = 0.8644$  } ciones

KRIEBLE (V. K.) y SEYER (W. F.) 1921. — Etude chimique de l'asphalte des sables bitumeux du nord d'Alberta. (Am. chem. Soc., XLIII, 1337). Paris, B. S. Ch., XXXII, 39.

JOHANSEN (E.) 1922. — Los índices de iodo y de bromo en los productos petrolíferos. (J. Ind. and Eng. Chem., XIV, 288). Madrid, A. S. F. y Q., XX, 89-90.

$5g M + Cl_4 C \rightarrow 50 cm^3 A$

(1) En matraz de 250 cm<sup>3</sup> con tapa goma y ampolla decantación de llave

10 cm<sup>3</sup> A

25 » sol. Hanus (I 13.20; Br 13.20; C Cl<sub>4</sub>  $\rightarrow$  1 l.)

30' a 20° sin luz



+ 10 cm<sup>3</sup> I K (15 %) se agita

I libre con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N/10

I comb. después de añadir 4 cm<sup>3</sup> I<sub>0</sub> K (4 %)

(2) Ensayo blanco

1 — 2 = Halógeno total absorbido: *a*

— comb. por sustitución: *b*

— — — adición: *a-2b*

MAILHE (A.) 1923. — Préparation du pétrole à partir d'huiles végétales et animales. Paris, C. R., CLXXVII, 329.

RAMSAY (W.) 1923. — Note sur le pétrole. (J. Soc. chem. Ind., XLII, 287). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 2096.

Presencia de Ni.

Comprobación teoría mineral.

Alph. Mailhe, R. G. S., XXIX, 431, 1918.

*Petróleo, su fraccionamiento:* *Petróleo americano*

Eter de petróleo . . . 40-75° 2 %

Esencia . . . 75-150° 16 »

Kerosene . . . 150-290° 55 »

Aceites pesados . . . 290-400° 15 »

Parafina, coke, alquitrán 400°

HOLDE (D.) 1909). — Traité d'analyses des huiles minérales, Paris.

*Fraccionamiento de Petróleos:*

Eter . . . 35-70°

Gasolina . . . 70-95

Bencina . . . 95-110

Esencia de barniz . . 110-170

Kerosene . . . 170-245

Aceite solar . . . 245-310

» de máquinas . . 310-350

» + parafina . . 350-400

Parafinas . . . 400-rojo

Carbón . . . rojo

Cenizas . . . rojo + 0

*Petróleo ruso.*

*Derivados ligeros:*

1. Petróleo bruto si . . P. inf. < 70°

2. Eter o rigoleno . . 0.700

3. Bencina ligera . . .	0.700-0.717
4. » pesada . . .	0.717-0.730
5. Ligroina . . . . .	0.730-0.750
6. Aceite desengrasador .	0.750-0.770

*Aceites lampantes:*

7. Meteor . . . . .	0.806-0.810	P.inf. $\geq 28^\circ$
8. Testefas . . . . .	0.820-0.823	$\geq 38^\circ$
9. Kerosina . . . . .	0.815-0.826	$\geq 28^\circ$
10. Astralina . . . . .	0.825-0.835	$40-45^\circ$
11. Pironafta . . . . .	0.855-0.865	$98^\circ$
12. Aceite de gas . . . .	0.865-0.885	$78^\circ$
13. Aceite solar . . . . .	0.885-0.891	$138^\circ$

*Aceites lubricantes:*

14. Aceite de vaselina . .	0.885-0.895	$130^\circ$
15. » para broches . . .	0.895-0.900	$150-185^\circ$
16. » para máquinas . .	0.905-0.920	$185-215^\circ$
17. » para cilindros . . .	0.911-0.920	$210-245^\circ$
18. Viscosina (valvolina) .	0.925-0.935	$290-310^\circ$
19. Mazot para aceite . .	0.908-0.916	$\geq 160^\circ$

*Aceites de quemar:*

20. Mazout . . . . .	0.895-0.935	$270^\circ$
----------------------	-------------	-------------

KISSLING (R.) 1923. — Les huiles minérales de graissage, leur préparation, nature et essais. (Chem. Zeit., XLVII, 77). Paris, B. S. Ch. F., XXXIV, 1339.

*Viscosidad.*

$$\mu_1 = \pi \frac{p r^4}{8 v l} \cdot t$$

$\mu_1$  coef. de frotamiento interno o viscosidad

$p$  presión sobre unidad de superficie del orificio

$r$  radio del tubo

$l$  long. » »

$v$  volumen que pasa en  $t''$

*Viscosidad específica.*

1. Directa: Ostwald, Traube, Ubelohde.

2. Por cálculo:

$$\kappa = S \left( 7.3172 fe - \frac{6.3154}{fe} \right)$$

$\kappa$  = viscosidad específica

S = P. E. del aceite

fe = Grado Engler.

Viscosidad específica del agua a 20°C = 1

z = S. 7.317 fe.

*Jabón en aceite lubricante.*

0,5 cm<sup>3</sup> aceite + 10 cm<sup>3</sup> esencia de petróleo:

a) La solución es limpida: se agrega 1 cm<sup>3</sup> de sol. saturada de ác. metafosfórico. Se produce un ppdo. coposo si hay jabón.

b) Hay un residuo insoluble: se filtra y se lava el residuo con éter de petróleo. El residuo se trata con ácido clorhídrico y si hay jabón aparecerán los ácidos grasos libres.

*Asfalto en aceites lubricantes.*

10 g. Aceite + 100 cm<sup>3</sup> alcohol amílico  $\begin{matrix} \nearrow & \text{Líquido} \\ \searrow & \text{Ppdo.} \end{matrix}$

Ppdo. + alcohol amílico varias veces  $\begin{matrix} \nearrow & \text{Líquido} \\ \searrow & \text{Res.} \end{matrix}$

Res. + Eter  $\rightarrow$  Liq. + R  $\rightarrow$  Res. + 0<sub>105</sub>  $\rightarrow$  Asfalto.

*f) Combustibles gaseosos.*

MARILLER (Ch.) 1921. — Carburant national. Paris, B. S. Ch. F., XXXII, 407.

MARILLER (C) y VAN RUYSBEKE 1922. — Sur un procédé pour la production de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et son application a la préparation du carburant national. Paris, C. R., CLXXV, 588.

Vapores de alcohol de 95° en columna con corriente de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>K<sub>2</sub>  $\rightarrow$  alcohol 99°.

GOSLINO (Angel E.) y OERDEIRAS (J. J.) 1923. — Acerca del alcohol industrial en el Uruguay. Madrid, A. S. F. y Q., XXI, 57-83.

BARON (Ch.) y VERLEY (A.) 1923. — Contribution a l'étude du carburant national. Paris, C. R., CLXXVI, 452. (B. S. Ch. F., XXXIV, 982).

HAUSER (Enrique) 1923. — L'analyse des gaz combustibles. Paris, B. S. Ch. F., XXXIII, 1141-1232.

(Valiosa conferencia a consultar en numerosos casos prácticos).

PARISELLE (H.) 1923. — Comparaison du gaz de houille et du gaz



à l'eau bleu, aux points de vue de l'éclairage et de la force motrice. Paris, B. S. Ch, F., XXXIII, 897.

DIETRICH (Karl) 1919. — Beiträge zur Untersuchung von Motorbetriebsstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten. Wiesbaden, Z. für Anal. Chem., LVIII, 296-301.

*Ensayo de combustibles para motores de explosión.*

1. Densidad.
  2. Color.
  3. Olor (sobre papel).
  4. Tiempo de evaporación (sobre 10 cm<sup>3</sup> vidrio relo diám. 10 cm.  $\times$  1 cm.  $\theta = 15-20^\circ$ )
  5. Reacción (con lakmoide).
  6. Reacción cromática con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (invest. cual. y cuant. de hidrocarburos aromáticos y compuestos no saturados).
  7. Ensayo de benzol (Isatina 0.1 + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30).
  8. » id. (por nitración con HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
  9. Reacción de la dracorubina.
  10. Reacción del AgNO<sub>3</sub>.
  11. » del C<sub>2</sub>Ca.
  12. Destilación fraccionada.
  13. Índice de refracción.
  - 7) Utiliza la mezcla de 6) + 5-6 gts. de Isatina, agitando y observando el color 1-2 h.
  - 8) 10 g. liq. 100 cm<sup>3</sup> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>) en balón grande; frío 1-2 h; luego se calienta gradualmente hasta que no se formen vapores pardos y el liq. sea amarillo claro. En frío luego se ensaya el olor, se diluye con 10-15 vol. de H<sub>2</sub>O y se observa si hay cristales amarillos o rojizos o liq. oleoso.
  - 9) Resina de sangre de dragón de Sumatra ins. en éter de petróleo y fácilmente soluble en alcohol y en benzol Papeles embebidos en sol. de resina sumergidos en tubos de 10  $\times$  3 por 15' y luego 24 h. observ. color liquido y papel seco.
- Se hace también la reacción por capilaridad, sumergiendo 1 cm. de la tira de papel 2 h. y se seca y observa color de papel y liquido.
- 10) Para revelar presencia de productos livianos de aceites de alquitrán de carbón, que son sulfurados 5 cm<sup>3</sup> del liq. con  $\frac{1}{4}$  vol. de sol. alcohólica amoniacaal y algunas go-

tas de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  se sumerge varias veces en agua caliente y se observa si hay coloración parda.

11) Se agregan pequeños fragmentos de  $\text{C}_2\text{Ca}$ .

12) Pesa las fracciones, no las mide. Señala la fracción  $0 < 100^\circ\text{C}$ .

13) Usando refract. de Pulfrich  $37^\circ = 1.51069$

$39^\circ = 1.49954$

$50^\circ = 1.42857$

$60^\circ = 1.37027$

#### *Categorías.*

a) Bencina pura y fracciones de bencina pura.

b) » de motores y benzoles de motores.

c) » » » » Motor spiritus y mezclas del comercio.

I. Bencina de motores.

a) Bencina ligera 0.650-0.700

b) » media 0.701-0.730

c) » pesada 0.730-0.750

II. Benzol de motores 0.880-0.885.

III. Motor spiritus 0.822 0.825.

---

## SECCIÓN PRÁCTICA DE LABORATORIO

Carlos E. Gietz

### MULTIPLICACION Y DIVISION ABREVIADAS <sup>(1)</sup>

Una de las dificultades primeras que encuentra el principiante al querer expresar el resultado de una experiencia, dice Findlay, es saber cuántas cifras decimales debe emplear, temiendo pecar ya sea por defecto como por exceso. Antes de definir esto, transcribiremos de Ostwald Luther algunos conceptos sobre « precisión » y « exactitud ».

Aparentemente estas palabras son sinónimas. En el lenguaje corriente, una medida hecha con toda « precisión » es « exacta ».

Pero en la realidad esto no sucede así, y conviene que lo fijemos como algo fundamental en la expresión de un resultado.

Algunos ejemplos aclararán esto. Si nosotros titulamos una solución valorada varias veces respecto a una solución tipo, podremos obtener un resultado medio con mucha « precisión », resultado que puede muy bien carecer de exactitud, si el título de la solución tipo no está determinado exactamente.

Hay que tener en cuenta, también, que toda medida por exacta que sea, no es sino un acercamiento a la verdad, así que no hay que decir: « Esta medida es exacta », sino que « tiene una exactitud de tanto por ciento o por mil ».

Muchas veces la « precisión » se lleva demasiado lejos, con pérdida consiguiente de tiempo y trabajo, obteniéndose medidas con muchas cifras que no responden a la « definición » del objeto que se mide. Así por ej. a nadie se le va a ocurrir querer pesar sodio metálico al décimo de miligramo, al aire y en un recipiente abierto. En este caso, el error salta la vista; sin embargo, este error de principio se produce diariamente al

(1) Extractado de FINDLAY, *Practical Physical Chemistry* y OSTWALD-LUTHER *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen*.



querer pesar substancias con mucha exactitud. « Es más fácil pesar una substancia con un error menor de un cienmilésimo, dice Richards (2) a obtener una substancia con una impureza inferior al 0.001 % ».

Al pesar una substancia hay que pensar pues primeramente hasta qué punto es pura, hasta donde llega su « definición » para pesarla entonces con la « precisión » correspondiente: toda « precisión » en la medida, superior a la definición del objeto estará demás y carecerá de valor.

Como regla general hay que armonizar pues la « definición » del objeto a medir con la sensibilidad del método y la « exactitud » deseada.

Así por ejemplo, si necesitamos una exactitud del 1 % solamente, no es necesario trabajar con tanta precisión, y hasta hay casos en que trabajando con poca precisión se llega a resultados más exactos. Así en el caso de tener que pipetear una solución de una substancia que se altera rápidamente, es más exacto emplear para ello una pipeta de salida rápida menos precisa que una que vierte su contenido lentamente, pero que disminuye el error de la alteración de la solución.

Muchas veces se observa que cuando se prepara una solución a un % en peso de solución, que se pesa con la misma precisión el agua, que la sal a disolver. Esta precaución está demás, porque un error por ej.: de 0.2 miligramos en una pesada de un gramo de sal, corresponde para 100 gr. de agua a un error de 20 mgr.; es superfluo, pues, pesar el agua al 0.1 de miligramo: basta una pesada al centigramo.

Constituye una pérdida de tiempo el pesar una substancia exactamente al 0.0001 gr. para preparar una solución titulada, y emplear matraces aforados sin garantía, o sin tener en cuenta la dilatación por la temperatura, como también titular una solución empleando pipetas y buretas no controladas.

Cuando efectuamos varias medidas de una misma cosa, y queremos hallar el valor final, tenemos que tener en cuenta el « peso » de cada determinación. Así si tomamos el punto de fusión de un cuerpo cuidadosamente purificado empleando termómetros controlados, esta determinación tendrá más « peso »,

(2) *Methods used in Precise Chemical Investigations.*

influirá más en el valor final, que otras determinaciones hechas en condiciones inferiores.

Los errores pueden ser sistemáticos — como el de pasar siempre con una caja de pesas inexactas: toda pesada tendrá su error, desigualdad en los brazos, etc., — y errores personales, que dependen del experimentador.

Para saber pues, definitivamente cuantas decimales se emplean en una expresión numérica, se ha convenido en lo siguiente: *La penúltima cifra debe ser exacta y la última puede ser inexacta en una cantidad  $\pm 5$  de la siguiente decimal, sirviendo esta última únicamente para caracterizar a la anterior.* (Findlay). Este error se llama error máximo aparente.

Así por ej. en la lectura de una bureta el error que cometemos lo podemos considerar de 0.01 cc. Si nosotros damos en la lectura de la bureta (que suponemos controlada y con una solución exacta hasta ese límite) un resultado de 22,4 cc. en lugar de 22.40, estaremos cometiendo el error de escribir muy pocas decimales, porque de acuerdo con la regla dada, el valor verdadero estará entre 22,35 y 22,45 y el error aparente es entonces superior al error de medida.

Si escribiésemos 22.397 pecaríamos por exceso porque la lectura puede fallar ya en la segunda decimal.

Cuando titulamos una solución *A* respecto a una solución *B* tipo y encontramos por ej. 10 cc. N/1 *B* = 12.11 cc. *A*, el título de *A* no lo pondremos  $A = 0.8257638$  N/1 sino solamente 0.8258 N/1 porque en la lectura de la bureta (supuesta ésta exacta hasta este límite) se comete por lo menos un error del  $1\text{‰} = 0.01$  cc.: el título puede ser exacto sólo hasta esa cifra y todo decimal que se agregue es falso y está demás.

Las cantidades 1.50 gr. y 1.5000 gr. tienen un valor muy diferente, aunque aritméticamente son iguales. En el primer caso se pesó en una balanza donde apreciaba el centígramo, el resultado ya puede variar en la segunda decimal, mientras que en el segundo caso se pesó al miligramo, apreciando el décimo. Sería inexacto dar como resultado de esta última operación 1.5 gr. Es pues erróneo en la expresión de un resultado el omitir ceros a la derecha de la coma, cuando su empleo está justificado por la exactitud empleada.

En otros casos, ceros superfluos pueden darnos una idea



errónea de una exactitud no obtenida. Vamos a establecer ahora cuantas cifras decimales conservaremos, con el valor de la regla enunciada, en el caso de una adición o substración. Si efectuamos esta operación con cantidades que tienen decimales de orden diferente, el error aparente máximo del resultado será función del mayor error aparente que exista en dichas cantidades. Es decir, que como en el caso de esta suma

$$\begin{array}{r} 22,4 \\ 120,1 \\ \hline 142,5 \end{array}$$

el error máximo aparente en los sumandos es igual y de valor  $\pm 0,05$ , luego este error existe también en el resultado, porque los errores en los dos números pueden tener igual o diferente signo con la misma probabilidad, y pueden pues anularse o sumarse. En la suma

$$\begin{array}{r} 22,4 \\ 120,106 \\ 12,2245 \\ \hline 154,7305 \end{array}$$

el error máximo aparente debe ser  $\pm 0,05$  que es el mayor error aparente es uno de los números (22,4). Luego en el resultado ya existe un error de 5 unidades en el 3, debiendo escribirse luego como valor final 154,7. En el caso de seguir trabajando con el mismo número, puede tomarse en cuenta otra cifra decimal.

No solamente no debe aceptarse el resultado de la suma con sus cuatro cifras decimales, sino que hay que acostumbrarse a no escribir las decimales innecesarias para el resultado, en los sumandos. Así en lugar de escribir 120,106 se debe escribir 120,11 y en lugar de 12,2245 solamente 12,22.

En estos casos la segunda decimal se conserva para prevenir errores al redondear los números. Para hacer esta operación se debe adicionar una unidad a la última cifra significativa que se quiere conservar, si la cifra siguiente es mayor que 5. Así por ej. si nosotros queremos conservar el segundo orden decimal de 12,224, haremos 12,22 y de 12,225, haremos 12,23.



En el caso de una multiplicación o división de dos números, hay que tener en cuenta el error relativo de éstos. Si el error relativo de uno de ellos es cinco o diez veces mayor que el del otro, se tendrá en cuenta para considerar el error relativo del resultado.

Supongamos la operación  $2.3416 \times 2.55$  y cada uno de los números con su error aparente máximo, es decir, 0.00005 para el primero y 0.005 para el segundo. Los errores relativos correspondientes serán más o menos 5 en 230.000 y 5 en 2600. El resultado de la multiplicación debe tener evidentemente un error del 5 en 2600 o sea un 0,2 % aproximadamente. Sería pues no sólo trabajoso sino *incorrecto* hacer la operación y poner como resultado 5.971080 porque aquí tenemos un error del 0.2 % o sea más o menos una unidad en la segunda decimal. El resultado se escribirá luego 5.97, descartando las demás decimales, sin valor alguno. Veamos un caso práctico. En la medida del radio de una circunferencia se encontró 3.25 m. Desseando tener la longitud de la circunferencia la multiplicamos por  $2\pi$  y ponemos  $3.25 \times 2 \times 3.14159$ . En esta multiplicación 2 y 3.14159 son exactos porque son coeficientes numéricos absolutos, pero 3.25 tiene un error máximo aparente de 0.005. Para hacer esta operación tomaremos pues para  $\pi$  el valor 3.14 y calcularemos la longitud igual a 20.42 m.

Todo lo que se ha dicho sobre número de decimales en el resultado, para la multiplicación, se aplica a la división.

En el cálculo de un análisis, o en la expresión numérica de una experiencia, tenemos que efectuar diariamente operaciones aritméticas que si las efectuamos por los métodos corrientes, nos dan frecuentemente resultados con un número de cifras decimales exagerado que si bien son exactas aritméticamente, no lo son como expresión fiel de lo que nosotros buscamos. Esto nos obliga además a operaciones con números que luego habremos de tachar, por innecesarios, lo cual constituye una pérdida de tiempo apreciable.

Para evitar el hacer cálculos inútiles puede usarse un método abreviado de multiplicación y división que pasamos a exponer.

Tomemos el siguiente ejemplo que resolveremos por ambos métodos:

28,341	28,341
<u>552,69</u>	<u>96255</u>
255069	14170,5
170046	1417,1
56682	56,7
141705	17,0
<u>141705</u>	<u>2,5</u>
15663,78729	15663,8

Como se observa en el ejemplo, se invierte uno de los factores y se escribe debajo del otro (cuando se es práctico se hace ésta mentalmente). Se multiplica entonces el primer factor por el segundo, comenzando siempre al tomar una nueva cifra del multiplicador, el producto con la cifra que le corresponde en el multiplicando. Toda fracción igual o mayor a 5 obtenida multiplicando, debe redondearse y agregarse al producto. Así al tomar el 2 en el multiplicador: lo multiplicamos por la cifra 4 anterior a la que le corresponde, 3. Este producto es mayor que 5 y se agrega por lo tanto, redondeando una unidad del orden superior, al producto de  $2 \times 3$ . Tenemos entonces como valor de ese producto parcial 567.

Comprobemos ahora si el resultado obtenido responde a la exactitud requerida. De ambos factores el que tiene el mayor error relativo es 28,341 cuyo error aparente es 0,0005. El error relativo es aproximadamente 2 en 105,000. Vemos que la diferencia entre ambos métodos de multiplicar es 2 en 1.500.000 más o menos, es decir, muy inferior al error de los factores.

Si los dos factores tienen una cantidad de cifras diferentes, se invertirá el más largo, salvo el caso en que el más corto empiece con 5 o número mayor de 5.

*División abreviada.* — Al hacer esta operación se va tomando el divisor en cada división parcial con una cifra menos, no olvidando de hacer el producto del cociente parcial por el divisor de multiplicarlo por la cifra anterior, y si el producto es mayor que 5, agregar la cantidad correspondiente en el orden inmediato superior del producto. Sea el caso:

$$0,4265 \div 0,3132$$

4265	3132
3132	1,362
1133	
940	
193	
187	
6	
6	

Tomemos la división parcial 1133:3132. Como es la primera división parcial, se separará el 2 del divisor y la división queda reducida a 1133:313 que vemos es 3. Multiplicando  $3 \times 2$  (última cifra del divisor) y como el producto es mayor que 5 agregaremos una unidad al multiplicar  $3 \times 3$  (segunda cifra del divisor) seguimos en esta forma hasta terminar la operación.

Consideremos la exactitud del resultado. Error máximo del divisor 1 en 6000 (aproximadamente). El resultado, no debe tener un error mayor que este. Pero éste tiene un resultado de 1 en 2700 (calculando siempre en la forma antes descripta). El error del resultado es, pues demasiado. Debemos llevar pues, la división más lejos y obtener una decimal más:

42650	3132
3132	1,3617
11330	
9396	
1934	
1879	
55	
31	
24	
22	

Es decir, que cuando el dividendo tiene igual o menor número de cifras que el divisor, hay que agregar un cero para que el error en la última cifra sea grande.



Si el dividendo así obtenido tiene menos cifras que el producto del divisor por la primera cifra del cociente, una o más cifras del divisor no se tendrán en cuenta.

Así:  $0,856 \div 0,23354$ .

$$\begin{array}{r|l}
 0,8560 & 0,23355 \\
 \hline
 7006 & 3,666 \\
 \hline
 1554 & \\
 \hline
 1401 & \\
 \hline
 153 & \\
 \hline
 139 & \\
 \hline
 14 & \\
 \hline
 14 &
 \end{array}$$

En este ejemplo, el 4 del divisor no se ha empleado.

Si el dividendo es más largo que el divisor, es solamente necesario usar tantas cifras de este que la última encierre un error considerablemente menor que el divisor.

Así:  $4,52346 \div 2,164$ .

Aquí, el error aparente en el divisor es 5 en 20.000. Si tomásemos el dividendo como 4,523 el error aparente sería de unos 5 en 50.000 o sea la mitad aproximadamente del error del divisor. Usaremos pues una cifra más y redondeamos entonces a 4.5235.

$$\begin{array}{r|l}
 4,5235 & 2,164 \\
 \hline
 4328 & \\
 \hline
 1955 & \\
 \hline
 1947 & \\
 \hline
 8 & \\
 \hline
 8 &
 \end{array}$$

Con un poco de práctica, la multiplicación y resta, como se hace también en el método común, se hace en una sola operación.

Estos métodos, aparentemente tan pesados para acostumbrarse a ellos, no lo son de ninguna manera, y brindan, al que les concede un rato para aprenderlos, una mayor rapidez y exactitud en los cálculos.

# ÍNDICE DEL TOMO III

## ÍNDICE ALFABÉTICO DE AUTORES

	Pág.
<i>De Gregorio Rocasolano A.</i> , — La vejez como fenómeno físico químico. . . . .	83
<i>Deulofeu V.</i> , — Fórmula de constitución de la colessterina. .	59
<i>Fiora A.</i> , — Ensayo sobre materias primas nacionales para la fabricación de explosivos y otros artefactos de guerra. . .	131
<i>Gietz C.</i> , — Tratamiento de corchos usados en los Soxhlet. .	173
— — — Papel de filtro endurecido. . . . .	173
— — — Método para obtener mediante dos soluciones de título diferente, otra de título intermedio. . . . .	174
— — — Agitador movido mediante una trompa de agua. .	175
— — — Multiplicación y división abreviadas. . . . .	319
<i>Heis H. y Willstätter R.</i> , — La constitución de la purpurogalina. .	241
<i>Herrero Ducloux E.</i> , — La alquimia en las mil y una noches. .	40
— — — Bibliografía Química, Combustibles. 218 y 306	
<i>Hickethier C. F.</i> , — Fenómenos de pasividad en el hierro. . .	251
<i>Hostein J. R.</i> , — Sobre el sulfuro de etilo diclorado. . . .	231
<i>Ingold C. K.</i> , — Mecanismo de las transformaciones pinacólicas y de Wagner-Meerwein. . . . .	182
<i>Leguizamon Pondal M.</i> , — La Ciencia al día, Perrin. . . .	33
<i>Modern F.</i> , — Micro-método para valorar calcio en sangre. .	70
<i>Morera V.</i> , — Las materias minerales del plasma sanguíneo. .	87
<i>Neuschlosz S. M.</i> , — Nuevas investigaciones sobre la fisico-química de las proteínas. . . . .	6
<i>Pastore F.</i> , — Apuntes de Mineralogía. Obtención de luz polarizada. . . . .	190
<i>Poma G.</i> , — La industria de las materias colorantes en Italia. .	258
<i>Rideal E. K.</i> , — Progresos recientes en la catálisis por contacto (T.).	111
<i>Sassi A. V.</i> , — Aguas industriales. Su purificación. . . . .	203
<i>Savino E.</i> , — Nota sobre las reacciones de orden cero. . . .	216

	Pág.
— — — Teoría del potencial Newtoniano. . . . .	275
<i>Willstätter R. y Heis H.</i> , — La constitución de la purpurogalina (T.) . . . . .	241
<i>Zappi E. V.</i> , — Serie Heterocíclica. . . . .	289

# ÍNDICE POR SECCIONES

## *Redacción*

Continuar, por <i>La Redacción</i> . . . . .	5 ✓
--	-----

## *Sección Científica:*

Nuevas investigaciones sobre la fisico-química de las proteínas, por <i>S. M. Neuschlosz</i> . . . . .	6 ✓
La Ciencia al día. Perrin, por <i>M. Leguizamón Pondal</i> . . . . .	33 ✓
La alquimia en las mil y una noches, por <i>E. Herrero Ducloux</i> . . . . .	40 ✓
Fórmula de constitución de la colesteroína, por <i>Venancio Deulofeu</i> . . . . .	59 ✓
La vejez como fenómeno fisico-químico, por <i>A. de Gregorio Rosolano</i> . . . . .	83 ✓
Las materias minerales del plasma sanguíneo, por <i>Ventura Morera</i> . . . . .	87 ✓
Progresos recientes en la catálisis por contacto, por <i>E. K. Rideal</i> . . . . .	111 ✓
Ensayo sobre materias primas nacionales para la fabricación de explosivos y otros artefactos de guerra. por <i>Aristides Fiora</i> . . . . .	131 ✓
La Cuarta Conferencia Internacional de química pura y aplicada, por <i>La Dirección</i> . . . . .	179 ✓
Mecanismo de las transformaciones pinacólicas y de Wagner-Meerwein, por <i>Cristopher Kelk Ingold (T.)</i> . . . . .	182 ✓
La constitución de la purpurogalina, por <i>R. Willstätter y H. Heis</i> . . . . .	241 ✓
Fenómenos de pasividad en el hierro, por <i>Carlos F. Hickethier</i> . . . . .	251 ✓
La industria de las materias colorantes en Italia y los procesos para la fabricación de algunos de los grandes productos intermedarios, por <i>Gualterio Poma</i> . . . . .	258 ✓
Teoría del potencial newtoniano, por <i>Enrique Savino</i> . . . . .	275 ✓

## *Sección Apuntes:*

Apuntes de Mineralogía. Obtención de la luz polarizada, por <i>Franco Pastore</i> . . . . .	190 ✓
---	-------



	Pág.
Aguas industriales. Su purificación, por <i>Antonio Sassi</i> . . .	203 ✓
Nota sobre las reacciones de orden cero, por <i>Enrique Savino</i> . . .	216 ✓
Serie heterociclica, por <i>Enrique V. Zappi</i> . . . . .	289 ✓

*Sección Bibliográfica:*

Bibliografía química (Combustibles), por <i>E. Herrero Ducloux</i> . 218 y 306	✓
--	---

*Sección Práctica de Laboratorio:*

Micro-método para valorar pequeñas cantidades de calcio en la sangre, por <i>Fernando Modern</i> . . . . .	70
Tratamiento de los corchos usados en las Soxhlet y otros aparatos de extracción, por <i>Carlos E. Gietz</i> . . . . .	173
Papel de filtro endurecido, por <i>Carlos E. Gietz</i> . . . . .	173
Método para obtener mediante dos soluciones de título diferente otra de título intermedio (aplicable a aleaciones), por <i>Carlos E. Gietz</i> . . . . .	174
Agitador movido mediante una trompa de agua, por <i>C. E. Gietz</i> . . .	175
Sobre el sulfuro de etilo diclorado, par <i>Juan Raúl Hostein</i> . . .	231
Multiplicación y división abreviadas, por <i>Carlos E. Gietz</i> . . .	319

*Sección Oficial:*

Memoria y balances correspondientes al periodo 1922-23. . .	74 ✓
---	------